This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

BIOCHEM.
LIBRARY

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

Prof. Hermann Fischer
Basel
Rötlmeyerstr. 22

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

F. WÖHLER, J. LIEBIG, H. KOPP,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

BAND CLXI.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1872.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

F. WÖHLER, J. LIEBIG, H. KOPP,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

NEUE REIHE. BAND LXXXV.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1872.

Chemistry Lib.

QD 1
J9
V. 161-162

Inhaltsanzeige des CLXI. Bandes.

CHEMISTRY LIBRARY
BIOCHEM. LIBRARY

Erstes Heft.

Seite

Beiträge zur Kenntniſs der dreifach-substituirten Benzole; von Max Ascher 1

Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern; von Eduard Linnemann.

Neunter Theil. Reduction der Ameisensäure zu Formaldehyd und Methylalkohol; von Ed. Linnemann und V. v. Zotta 15

Zehnter Theil. Synthese des normalen Propylalkohols; von Ed. Linnemann 18

Eilfter Theil. Die reinen normalen Propylverbindungen; von Demselben 26

Zwölfter Theil. Umwandlung des normalen Propylalkohols in Isopropylalkohol; von Demselben . . . 43

Zur Constitution des Aesculins; von Hugo Schiff 71

Ueber eine neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe; von Th. Zincke 93

Meine Schlufsuntersuchungen über die Abietinsäure; von Prof. Rich. Maly 115

Ueber die Spaltung des Kohlenoxyds unter gemeinsamer Einwirkung von metallischem Eisen und Eisenoxyden; von L. Gruner 122

Ueber eine Darstellungsweise der Trichloressigsäure; von A. Clermont 127

Zweites und drittes Heft.

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle.

57) Ueber die Methylmercaptantrisulfonsäure, Methylmercaptandisulfonsäure und Methylalkoholtrisulfonsäure; von Max Ahrendt 129

M644345

Seite

58) Ueber die Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf CCl^3 enthaltende Körper; von B. Rathke . . . 149

59) Ueber einige Fälle der Bildung chemischer Verbindungen bei unzureichenden Verwandtschaften; von Demselben 171

Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern; von Eduard Linnemann.

Dreizehnter Theil. Synthese der normalen Buttersäure; von Ed. Linnemann und V. v. Zotta 175

Vierzehnter Theil. Synthese des normalen Butylalkohols; von Ed. Linnemann 178

Fünfzehnter Theil. Die reinen normalen Butylderivate; von Demselben 190

Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium in Erlangen.

I. Ueber einige Derivate des Butyrons; von Dr. C. M. Kurtz 205

II. Ueber Allylsulfonsäure und einige ihrer Salze; von Dr. A. v. Rad 218

III. Ueber die chemischen Bestandtheile der Blätter von Ampelopsis hederacea; von E. von Gorup-Besanez 225

IV. Ueber die Ozonreactionen der Luft in der Nähe von Gradirhäusern; von Demselben 232

V. Ueber die chemischen Bestandtheile von Melolontha vulgaris; von Dr. Ph. Schreiner 252

Ueber die normalen Paraffine; von Carl Schorlemmer . . . 263

Ueber Flammenschutzmittel; von A. Patera 282

Ueber die Oxydation der Ketone; von A. Popoff 285

Ueber die directe Oxydation der Anthrachinons durch Kalihydrat; von V. Wartha 305

Untersuchungen über die Sorbinsäure und Parasorbinsäure; von Rud. Fittig und J. B. Barringer 307

Beiträge zur Kenntnifs der Benzyläther; von Friedrich Sintenis 329

Ueber Benzoylderivate des Hydroxylamins; von W. Lossen . . 347

Krystallographische Untersuchungen; von Dr. C. Klein in Heidelberg 363

Künstliche Umwandlung von Bilirubin in Harnfarbstoff; von Prof. R. Maly in Innsbruck 368

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLXI. Band.

Beiträge zur Kenntnifs der dreifach-substituirten Benzole;

von *Max Ascher.*

(Eingelaufen den 21. October 1871.)

Die neueren Untersuchungen, welche zur Aufklärung der Constitution der zweifach-substituirten Benzole ausgeführt worden sind, erreichten diefs Ziel hauptsächlich durch Ueberführung der einzelnen Glieder in die Bicarbonsäuren des Benzols, da diese die sicherste Grundlage unserer Kenntnisse über die Stellung der Biderivate bilden, und wir dürfen jetzt die Constitution der wichtigsten Glieder dieser Gruppe als entschieden betrachten.

Der Gedanke lag nahe, in ähnlicher Weise die Untersuchung der dreifach-substituirten Benzole in Angriff zu nehmen; allein um diese Aufgabe in der nämlichen Art lösen zu können, mufste zunächst die Grundlage, die wir in der Reihe der Biderivate besitzen, auch bei den Triderivaten geschaffen werden. Wir kennen zwar die Constitution der drei Phtalsäuren, aber nicht die der Tricarbonsäuren, und die erste Aufgabe, die sich bieten mufste, bestand daher darin, über die Constitution dieser Säuren Licht zu verbreiten. Die eine derselben, die Trimesinsäure, ist in dieser Beziehung bereits auf-

geklärt; ihrer Bildung aus Mesitylen gemäfs besitzt sie die Stellung 1,3,5, und demnach reducirte sich das Problem, die Constitution dieser Säuren aufzuklären, einfach auf die Aufgabe, die Stellung noch einer derselben, der Hemimellithsäure oder der Trimellithsäure, kennen zu lernen, da die eine derselben jedenfalls die Stellung 1,2,3, die andere die Stellung 1,3,4 haben mufs.

Die Entscheidung der Frage, welcher von diesen beiden Säuren die eine, und welcher die andere Constitution zukäme, hoffte ich durch Einführung einer Carboxylgruppe in die Terephtalsäure geben zu können; denn da diese die symmetrische Stellung 1,4 besitzt, so sind die vier noch in ihr enthaltenen Benzolwasserstoffe völlig gleichwerthig und es kann daher nur eine Säure von der Formel 1,2,4 oder was hiermit gleich ist, 1,3,4 entstehen, und diese mufste entweder mit der Tri- oder Hemimellithsäure identisch sein.

Um diefs Ziel zu erreichen, suchte ich zunächst ein Wasserstoffatom der Terephtalsäure durch die Gruppe SO_3H und weiter durch Schmelzen mit ameisensaurem Natron nach der Methode von V. Meyer durch COOH zu ersetzen.

Obwohl diese Versuche nicht zu dem erstrebten Endziel führten, so scheinen mir doch die erlangten Resultate in mannigfacher Beziehung Interesse zu verdienen, und ich erlaube mir daher, dieselben im Folgenden kurz mitzutheilen.

I. Sulfoterephtalsäure.

Die Darstellung einer Sulfoterephtalsäure bot Schwierigkeiten und es gelang mir erst nach vielen Versuchen dieselben zu überwinden. Weder durch Erwärmen der Terephtalsäure mit rauchender Schwefelsäure im Wasserbade, noch durch Einleiten von wasserfreier Schwefelsäure konnte irgend welche Einwirkung erzielt werden; zwar löste sich die Tere-

phtalsäure in der Schwefelsäure auf, doch fiel sie auf Zusatz von Wasser unverändert wieder heraus. Erst als ich die Terephtalsäure mit stark rauchender Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren während 6 Stunden auf 200° erhitzte, hatte eine Einwirkung stattgefunden, und man konnte die gebildete Sulfosäure durch Eingiefsen in Wasser und Abfiltriren von der nur noch in geringer Menge vorhandenen Terephtalsäure trennen.

Nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt und Abfiltriren wurde das Barytsalz durch Umkrystallisiren gereinigt und gab Zahlen, die einem Monosulfoderivat der Terephtalsäure entsprachen.

0,3065 Grm. Substanz gaben 0,1155 $BaSO_4$ = 22,1 pC. Ba; berechnet für die Formel $C_6H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\SO_3ba\ *)\end{cases}$ = 21,73.

0,3727 Grm. Substanz gaben 0,4160 CO_2 und 0,0675 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	30,6	30,52
H_5	5	1,6	1,9
O_7	112	35,7	—
ba	68,5	21,7	—
S	32	10,3	—

Die Verbindung ist demnach das zweifachsaure Baryumsalz der dreibasischen Sulfoterephtalsäure.

Zersetzt man das Barytsalz mit kohlensaurem Kali, filtrirt vom kohlensauren Baryt ab, dampft zur Trockne und verschmilzt das so erhaltene Kalisalz mit ameisensaurem Natron, so bekommt man eine Schmelze, die auf Zusatz von Säure viel schweflige Säure entwickelt und reichlich Terephtalsäure abscheidet.

Entweder zerfällt also die gebildete Tricarbonsäure bei der Temperatur der Reaction in Kohlensäure und Terephtal-

*) Der Bequemlichkeit halber setze ich für $^1/_2Ba$ = (68,5) das Zeichen ba.

säure, oder der vom ameisensauren Natron entwickelte Wasserstoff bewirkt die Ueberführung in Terephtalsäure nach folgender Gleichung :

$$C_6H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\SO_3H\end{cases} + H_2 = H_2SO_3 + C_6H_4\begin{cases}COOH\ ^*)\\COOH\end{cases}.$$

Ein anderer Versuch, um zu einer Tricarbonsäure zu gelangen, den ich einer Privatmittheilung des Herrn Prof. V. Meyer verdanke, gab ebenfalls ein negatives Resultat. Es wurde hierbei von der Dibrombenzolsulfosäure ausgegangen, welche Herr V. Meyer durch Erhitzen von krystallisirtem Dibrombenzol mit einem Gemisch von rauchender und englischer Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 170° erhalten hat, und welche in zolllangen zerfliefslichen Nadeln krystallisirt. (Dieselbe Säure ist inzwischen von Hübner und Douglas Williams in der Zeitschr. f. Chem. 1871, S. 302 beschrieben worden.)

Aus dieser sollte durch Destillation mit CKN ein Tricyanür und aus diesem durch Verkochen mit Kali eine Tricarbonsäure dargestellt werden. Beim Destilliren mit CNK gab die Bibrombenzolsulfosäure jedoch nur Spuren eines krystallinischen Destillats, aus dem durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge keine irgendwie erhebliche Menge einer Säure isolirt werden konnte.

Nach diesen vergeblichen Versuchen gab ich es auf, die Constitution der Tricarbonsäuren aufzuklären, und wandte mich der Untersuchung einer nicht minder wichtigen Klasse von Triderivaten, nämlich den Bioxybenzoësäuren zu, und hier wurde meine Mühe von besserem Erfolge gekrönt.

---

*) Bekanntlich hat Barth bei der Disulfobenzoësäure ein ganz ähnliches Verhalten beobachtet, deren Kalisalz beim Schmelzen mit ameisensaurem Natron keine Tricarbonsäure, sondern Isophtalsäure lieferte. (Diese Annalen **159**, 217.)

II. Bioxybenzoësäure.

Von den sechs nach der Kekulé'schen Theorie möglichen Modificationen der Bioxybenzoësäure kannte man bisher drei, nämlich die Protocatechusäure, deren Identität mit der Carbohydrochinonsäure von Barth behauptet wurde, die Oxysalicylsäure und die Hypogallussäure, deren Auffassung als Dioxybenzoësäure kürzlich von Liechti in Zweifel gezogen wurde. Eine neue Dioxybenzoësäure wurde endlich kürzlich von Barth und Senhofer *) aus Disulfobenzoësäure erhalten, während Remsen (Zeitschr. für Chemie 1871, 295) ebenfalls eine neue Dioxybenzoësäure in dem Reactionsproducte von schmelzendem Kali und Sulfooxybenzoësäure nachwies.

Die Constitution dieser Säuren schien mir nicht dadurch ermittelt werden zu können, dafs man Kohlensäure abspaltet und das entstehende Bioxybenzol untersucht; denn abgesehen davon, dafs hierdurch ein Aufschlufs über die Stellung der Carboxylgruppe zu den OH-Gruppen überhaupt nicht erwartet werden kann, so scheinen die entstehenden Producte Brenzcatechin und Hydrochinon, wie man wenigstens nach den bisher vorliegenden Angaben annehmen mufste, nach denen beide meist gemengt erhalten wurden, die Fähigkeit zu besitzen, in einander überzugehen, und daher nicht festzustellen zu erlauben, ob der so erhaltene Körper das Product einer directen Kohlensäureabspaltung, oder einer darauf folgenden Umlagerung der Seitenketten sei.

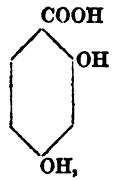
Es mufste daher zur Feststellung der Constitution der Bioxybenzoësäuren ein anderer Weg betreten werden, und es war zuerst V. Meyer, welcher gestützt, auf seine Versuche, die die 1,3-Stellung der Oxybenzoësäure präcisiren, sowie

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 631 und diese Annalen 159, 222.

auf die Versuche von Barth über die Bildung der Protocatechusäure durch Einführung einer OH-Gruppe sowohl in die Oxybenzoësäure, als in die Paraoxybenzoësäure, die Constitution der Protocatechusäure als entsprechend der Stellung 1,3,4 bezeichnete.

Inzwischen zeigte Remsen, dafs die aus Sulfobenzoësäure dargestellte Oxybenzoësäure Paraoxybenzoësäure beigemengt enthält, und Fittig wies darauf hin, dafs hierdurch die Versuche von Barth über die Bildung der Protocatechusäure an Beweiskraft verlieren, da dieselbe möglicherweise der Gegenwart von Paraoxybenzoësäure in der angewandten Oxybenzoësäure ihren Ursprung verdanke. Gleichzeitig erinnerte er an die Bildung von Brenzcatechin aus Protocatechusäure, welche ihm die von V. Meyer angenommene benachbarte Stellung der OH-Gruppen unannehmbar erscheinen läfst.

Bei consequenter Durchführung dieser Ansichten würde sich, da die Bildung der Protocatechusäure aus Paraoxybenzoësäure keinem Zweifel unterliegt und somit die eine OH-Gruppe in der Protocatechusäure unzweifelhaft gegen die Carboxylgruppe die Stellung 1,4 besitzt, für diese Säure folgende Stellung ergeben :



welche die einzige ist, die unter Berücksichtigung ihrer Bildung aus Paraoxybenzoësäure dieselbe als Carbonsäure des Brenzcatechins erscheinen läfst.

Ich werde nun im Folgenden zeigen, dafs diese Constitution einer neuen, von der Protocatechusäure völlig verschiedenen Dioxybenzoësäure zukommt, und dafs demnach für

die Protocatechusäure die von Meyer zuerst aufgestellte Formel 1,3,4 beibehalten werden mufs *).

Zur Darstellung einer Bioxybenzoësäure von bestimmt feststehender Constitution schien es vor Allem wichtig, von einem als einheitlich charakterisirten Triderivate des Benzols auszugehen.

Ein solches ist die Sulfosäure des festen 1,4-Nitrotoluols $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\SO_3H\\NO_2\end{cases}$, welche von Beilstein und Kuhlberg durch Behandeln von festem Nitrotoluol mit rauchender Schwefelsäure erhalten wurde, und welche, wie diese Forscher ausdrücklich nachwiesen, eine einzige, keine Isomeren enthaltende Substanz ist.

Geht man von diesem Triderivate des Benzols aus, so hat man, um zu einer Bioxybenzoësäure zu gelangen, die Nitro- und Sulfogruppen durch OH-Gruppen zu ersetzen, und endlich die Methylgruppe zu Carboxyl zu oxydiren.

Um indessen die Constitution der so zu erhaltenden Bioxybenzoësäure zu kennen, war es zunächst erforderlich, die Constitution der Nitrotoluolsulfosäure aufzuklären.

Da die Stellung der Nitro- zur Methylgruppe dieser Säure bekannt (1,4) ist, so blieb nur noch die Stellung der Sulfo- zur Methylgruppe festzustellen übrig. Zu diesem Zweck wurde die Nitrotoluolsulfosäure in die schon von Beilstein und Kuhlberg beschriebene Amidosäure, und diese in die bisher noch nicht bekannte Diazoverbindung überge-

*) Die vorliegende Untersuchung war bereits beendet, als Barth (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 633) zeigte, dafs auch reine Oxybenzoësäure, zunächst in Sulfosäure umgewandelt und dann mit Kali geschmolzen, Protocatechusäure erzeugt. Diefs Resultat stimmt vollkommen mit dem von mir erhaltenen überein.

führt, in welcher letzteren die Stickstoffgruppe nach der Methode von Griefs eliminirt und durch Wasserstoff ersetzt wurde.

Das zu diesen Versuchen nöthige Nitrotoluol wurde mir von Herrn Dr. Martius freundlichst zur Disposition gestellt, wofür ich demselben zu grofsem Dank verpflichtet bin.

Das Nitrotoluol wurde durch mehrtägiges gelindes Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure in Sulfosäure umgewandelt und diese nach Beilstein und Kuhlberg mittelst Schwefelammonium in Amidotoluolsulfosäure übergeführt.

Diazoderivat der Amidotoluolsulfosäure.

Man pulvert Amidotoluolsulfosäure sehr fein und dann ist die Umwandlung vollständig, suspendirt sie in absolutem Alkohol und leitet einen Strom salpetriger Säure hindurch. Nach einiger Zeit gesteht die Masse zu einem dicken Brei und man filtrirt nun die entstandene Verbindung in einer Bunsen'schen Pumpe und wascht einigemal mit absolutem Alkohol aus.

Die so entstandene Diazotoluolsulfosäure, deren Formel höchst wahrscheinlich die folgende ist:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\SO_3\diagdown\\N=N\end{cases},$$

ist in Wasser leicht löslich, unlöslich in absolutem Alkohol; Ammoniak wirkt schon in der Kälte mit schwacher Gasentwickelung ein, während gleichzeitig eine rothe Färbung eintritt. Gegen Alkalien ist sie ziemlich beständig und erst beim Erhitzen tritt unter prachtvoll rother Färbung Stickstoffentwickelung ein. Beim Erhitzen auf Platin verbrennt sie unter schwacher Detonation. Wasser oder Säuren zerlegen sie beim Kochen unter reichlicher Stickstoffentwickelung.

Die Ersetzung des Stickstoffs dieser Verbindung durch Wasserstoff gelingt leicht, wenn man sie mit absolutem Alko-

hol unter dem Druck einer Quecksilbersäule von circa 320 MM. kocht. Die Verbindung löst sich dabei unter Aldehydbildung, Entwickelung von Stickstoff und brauner Färbung, und man erhält eine Toluolsulfosäure, deren Kalisalz durch Schmelzen mit Kalihydrat zunächst in eine Kresol- und dann weiter durch Oxydation unter Wasserstoffentwickelung in eine Oxybenzoësäure übergeführt wurde.

Der Vorgang hierbei wird durch folgende Formeln versinnlicht:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\SO_3\\N=N\end{cases} + C_2H_6O = C_2H_4O + 2N + C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_3H\end{cases}.$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_3H\end{cases} + KOH = HKSO_3 + C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases}.$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases} + \begin{matrix}KOH\\H_2O\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}COOK\\OH\end{cases} + 6H.$$

Hierbei geht die Vertretung des Schwefelsäurerestes durch OH ziemlich glatt vor sich und man erhält ein flüssiges Kresol. — Es schien mir rathsam, durch die Erfahrung bei vielen Versuchen belehrt, die Operation an dieser Stelle zu unterbrechen, das Kresol durch Extrahiren der angesäuerten Schmelze mit Aether zu gewinnen und sodann durch nochmaliges Schmelzen mit KOH die Oxydation des Methyls zu Carboxyl zu bewirken.

Salicylsäure.

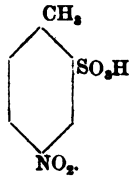
Die so gewonnene Säure wurde dadurch gereinigt, dafs man den Aetherauszug der Schmelze mit wässerigem kohlensaurem Ammoniak stark schüttelt, wobei das unangegriffene Kresol unverändert in der ätherischen Lösung bleibt. Nachdem der Aether abgehoben, wurde die ammoniakalische Lösung angesäuert und ihr die Säure durch Aether entzogen. Dieselbe krystallisirte in deutlich zu erkennenden Prismen. Zur weiteren Reinigung wurde sie der Sublimation unterworfen und so in schönen zolllangen blendendweifsen Nadeln erhalten,

deren Schmelzpunkt bei 155° gefunden wurde, die mit Eisenchlorid die schöne tief violette Färbung der Salicylsäure zeigten und deren Zusammensetzung der Formel $C_7H_6O_3$ entsprach.

0,1670 Grm. gaben 0,3785 CO_2 und 0,0645 H_2O.

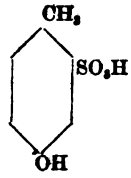
		Berechnet	Gefunden
C_7	84	60,9	61,01
H_6	6	4,3	4,3
O_3	48	34,8	—
	138	100,0.	

Aus dem vorstehenden Versuche ergiebt sich mit Bestimmtheit, dafs die Stellung der Methyl- zur Sulfogruppe in der Sulfosäure des festen Nitrotoluols die der Salicylsäure, d. h. 1,2 ist, und da die Nitrogruppe gegen die Methylgruppe die Stellung 1,4 besitzt, so ergiebt sich die Constitution der Nitrotoluolsulfosäure zu 1,2,4, wie folgende Formel versinnlicht :



Um dieselbe in eine Bioxybenzoësäure überzuführen, wurde ähnlich wie beim vorhergehenden Versuche verfahren, die Nitrotoluolsulfosäure in die Amidosäure und diese in die Diazoverbindung übergeführt.

Kocht man letztere mit Wasser, so entsteht unter Stickstoffaustritt eine Kresolsulfosäure, der folgende Constitution zukommt :



nach der Gleichung :

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\SO_3\\N=N\end{cases} + H_2O = N_2 + C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_3H\\OH\end{cases}.$$

Hieraus erhält man die Bioxybenzoësäure, wenn man das Kalisalz mit KOH schmilzt, indem gleichzeitig der Schwefelsäurerest durch OH vertreten und die Methylgruppe unter Wasserstoffentwickelung zu Carboxyl oxydirt wird.

2,4-Bioxybenzoësäure.

Durch Schütteln der angesäuerten Schmelze mit Aether erhält man eine in Nadeln krystallisirende Säure, die noch phenolartige Verunreinigungen enthält. Zur Reinigung verfährt man folgendermafsen. Man nimmt den Aetherrückstand mit Wasser auf, filtrirt von etwas ungelöster Schmiere und setzt zum Filtrat einige Tropfen einer Lösung von essigsaurem Blei. Hierauf wird das Blei wieder durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, wobei gleichzeitig die Verunreinigungen mit zu Boden gerissen werden. — Man filtrirt und kocht dann, um den Schwefelwasserstoff zu vertreiben.

Man erhält so eine farblose Flüssigkeit, der durch Aether die Säure entzogen wurde. Ich hielt es jedoch für gut, die ätherische Lösung noch mit kohlensaurem Ammoniak zu schütteln, um die letzten Spuren der phenolartigen Körper von der Säure zu entfernen, da ich die Beobachtung gemacht, dafs hierdurch der Schmelzpunkt um viele Grade herabgedrückt wurde. Die ammoniakalische Lösung wurde angesäuert, mit Aether geschüttelt und nun aus dem Aether eine in schönen sternförmig gruppirten Nadeln mit drei Moleculen H_2O krystallisirende Säure erhalten.

0,2090 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,3043 CO_2 und 0,1072 H_2O.

$C_7H_6O_3 + 3H_2O$.

		Berechnet	Gefunden
C_7	84	40,03	39,71
H_6	12	5,7	5,69
O_3	112	44,27	—

Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, giebt mit Eisenchlorid eine schöne rothbraune Färbung und schmilzt im krystallwasserhaltigen Zustande bei 148°. Sie löst sich in Ammoniak mit rother Farbe, die durch Säuren wieder vergeht. Eine ammoniakalische Silberlösung wurde durch die Säure reducirt. Chlorkalk bewirkt eine Rosafärbung. Bei 120° längere Zeit getrocknet verliert die Säure ihr Krystallwasser und zeigt nun den Schmelzpunkt 194°. Sie läfst sich leicht sublimiren und wird so in kleinen weifsen Nadeln erhalten, die denselben Schmelzpunkt 194° zeigen.

Das *Baryumsalz*

$$\left(C_6H_3\begin{cases}COO\\OH\\OH\end{cases}\right)_2^{Ba}$$

wurde so dargestellt, dafs man eine Lösung der Säure mit einer Barythydratlösung zusammenbrachte, den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure ausfällte, abfiltrirte und auf dem Wasserbade einengte, nochmals den ausgeschiedenen Baryt abfiltrirte und auskrystallisiren liefs. Es bildet verwachsene Nadeln, die leicht in Wasser löslich sind. Das Salz ist wasserfrei und gab bei der Analyse folgende Zahlen.

0,1785 Grm. Substanz gaben 0,0970 $BaSO_4$.

		Berechnet	Gefunden
C_7	84	37,6	—
H_5	5	2,2	—
O_4	64	30,5	—
ba	68,5	30,7	31,5.

Leider war die Ausbeute an Säure aus den Kalischmelzen sehr gering, so dafs mir das Material zu weiteren Versuchen fehlte. Doch sind die angeführten Eigenschaften so charakte-

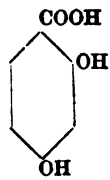
ristisch und verschieden von denen der anderen Bioxybenzoësäuren, dafs sie mit keiner verwechselt werden kann.

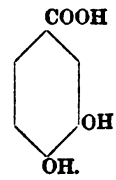
Die folgende Tabelle läfst diese Unterschiede deutlich hervortreten.

Bioxybenzoësäuren	Schmelzpunkt	Krystallwasser	Färbung durch Eisenchlorid	Verhalten gegen essigs. Blei
Protocatechusäure . . .	198°	1 Mol. H_2O	grün	wird gefällt
Oxysalicylsäure .	183°	—	blau	—
Hypogallussäure	—	$1^1/_2$ Mol. H_2O	blau	—
2,4-Bioxybenzoësäure . . .	194°, wasserhaltig 148°	3 Mol.	rothbraun	wird nicht gefällt
Dioxybenzoësäure, von Barth und Senhofer aus Disulfobenzoësäure . . .	über 220°	$1^1/_2$ Mol.	keine Färbung	wird nicht gef.
Säure von Remsen	189°	?	keine Färbung	—

Ich habe für die von mir dargestellte Bioxybenzoësäure einfach den Namen *2,4-Bioxybenzoësäure* gewählt, um gleichzeitig ihre Constitution erkennen zu lassen, indem ich mich der von V. Meyer vorgeschlagenen Bezeichnungsweise der Benzolderivate bediene.

Der Unterschied in der Constitution der neuen Säure von der Protocatechusäure wird dann am Besten durch folgendes Schema ausgedrückt :





Schliefslich will ich noch eines freilich erfolglosen Versuches erwähnen, den ich anstellte, um von der Salicylsäure direct zur Phtalsäure zu gelangen.

Schon V. Meyer und Ador hatten viele Versuche angestellt, um einen Körper der Salicylsäurereihe in die Phtalsäure überzuführen, ohne den gewünschten Erfolg zu haben. Auch bei meiner Arbeit lag der Gedanke nahe, indem dieselbe Toluolsulfosäure, die beim Schmelzen mit KOH Salicylsäure gab, beim Destilliren mit CNK eine Tolylsäure geben mufste, die vielleicht durch darauffolgende Oxydation in eine Phtalsäure überging. Zu diesem Zweck wurde die Toluolsulfosäure durch Zersetzen der Diazoverbindung mit absolutem Alkohol unter Druck dargestellt, und die so erhaltene Säure mit Cyankalium in Portionen von 10 Grm. der Destillation unterworfen. Man erhält dabei geringe Mengen eines flüssigen Nitrils, das sich mit alkoholischem Kali sehr schwer zersetzt, und eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure liefert; doch ist die Ausbeute hierbei so gering (von 40 Grm. Toluolsulfosäure kaum einige Milligramm der Säure), dafs die Untersuchung aus Mangel an Material aufgegeben werden mufste. Ich habe bei den verschiedenen Versuchen verschiedene Hitze und Dauer der Zeit bei der Destillation stattfinden lassen, aber kein besseres Resultat erzielen können.

Berlin, organisches Laboratorium der Gewerbeacademie im September 1871.

Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern;

von *Eduard Linnemann.*

(Eingelaufen am 5. November 1871.)

Neunter Theil.

Reduction der Ameisensäure zu Formaldehyd und Methylalkohol;

von *Ed. Linnemann* und *V. v. Zotta.*

Trockener ameisensaurer Kalk wurde in Portionen von circa 18 Grm. aus kurzen, nur mehrere Zoll langen Verbrennungsröhren der trockenen Destillation unterworfen. Die Temperatur wurde so mäfsig wie möglich gehalten, und gerade nur so stark erhitzt, dafs eben eine langsame Zersetzung stattfand. Man benutzte beide Enden des Gasverbrennungsofens zu gleicher Zeit. Die Dämpfe und Gase, welche letztere nach Berthelot's Angaben bekanntlich in reichlicher Menge entstehen, gehen aus den Mündungen der beiden Verbrennungsröhren erst durch kurze aber gute Kühlröhren, passiren dann Vorlagen, und vereinigen sich von Wasser gewaschen in einer mit Wasser gefüllten Woulf'schen Flasche, aus deren drittem Halse die aus beiden Verbrennungsröhren stammenden Gase gemeinschaftlich entweichen, um eine mehrere Fufs lange, mit Bimsstein gefüllte Röhre von unten nach oben zu durchstreichen, wobei sie nochmals von langsam herabrieselndem Wasser gewaschen werden. Die ganze Vorrichtung bildet einen compacten Apparat, der ununterbrochen in Thätigkeit bleibt, wenn man in regelmäfsigen geeigneten Zwischenräumen die Röhren mit neuen, frisch gefüllten verwechselt.

Das in den Vorlagen angesammelte Destillat von 216 Grm. ameisensaurem Kalk wurde mit dem Waschwasser der Gase vermischt, und mit 1500 Grm. eines fünfprocentigen Natriumamalgams in mehreren Portionen zusammengebracht.

Nach dem Sättigen mit Potasche und Abdestilliren erhielt man 4 Grm. mit Potasche entwässertes alkoholisches Product, welches den Geruch und alle anderen Eigenschaften des Methylalkohols besafs.

Der rohe Methylalkohol wurde mit einem gleichen Volum concentrirter wässeriger Jodwasserstoffsäure vermischt, das Ganze mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure gesättigt, in zugeschmolzener Röhre erst auf 50° C., dann längere Zeit auf 100° C. erhitzt.

Das in üblicher Weise gereinigte und mit P_2O_5 entwässerte Jodür ging bei der ersten Destillation zur Hauptmenge zwischen 43 und 47° C. über, etwa $^1/_8$ zwischen 47 und 70° und selbst über 70° C. blieb noch ein jodhaltiger geringer Rückstand.

Bei der zweiten Destillation schied man eine Fraction 43 bis 50° C. ab. Eine Jodbestimmung ergab :

0,6615 Grm. gaben 1,0580 JdAg.

Berechnet für Jodmethyl	Gefunden
89,4	86,4.

Bei einer nochmaligen Destillation des Jodürs wurde die Fraction 43 bis 45° C. besonders aufgefangen. Die Analyse dieser Fraction ergab nun :

1. 0,6070 Grm. gaben 0,9855 JdAg.
2. 0,4035 Grm. gaben 0,6510 JdAg.

	Gefunden	
Berechnet	1.	2.
89,4	87,7	87,2.

Obgleich nun auch dadurch ein ganz zufriedenstellender analytischer Beweis nicht gegeben, so unterlag es doch keinem Zweifel, dafs man es mit Jodmethyl zu thun hatte.

Um indessen einen ausreichenden analytischen Beweis für die Natur des aus Ameisensäure dargestellten Alkohols zu erhalten, wurde das Jodür, Fraction 42 bis 70° C., in den hochsiedenden Benzoësäureäther verwandelt. Das Jodür wurde in einer zugeschmolzenen Glasröhre drei Stunden mit einem Ueberschufs an benzoësaurem Silber auf 100° C. erhitzt, der Röhreninhalt hierauf mit trockenem reinem Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Potasche entwässert, filtrirt und die Lösung alsdann portionenweise in einem kleinen Destillirkölbchen verdunstet, bis sich die ganze Menge Benzoësäureäther im Kölbchen angesammelt hatte. Als hierauf destillirt wurde, stieg das Thermometer sehr rasch auf 195°, und die ganze Menge war bei 198° C. übergegangen. Die Hauptmenge ging zwischen 196 und 198° C. über, was dem bekannten Siedepunkte des benzoësauren Methyläthers entspricht. Die Verbrennung des sehr angenehm riechenden Aethers ergab:

Fraction 195 bis 196° C.:

0,203 Grm. gaben 0,5235 CO_2 und 0,1185 H_2O.

Fraction 196 bis 198° C.:

0,255 Grm. gaben 0,6590 CO_2 und 0,1420 H_2O.

	Berechnet für $C_8H_8O_2$	Gefunden Fraction 195 bis 196° C.	Fraction 196 bis 198° C.
C	70,60	70,33	70,48.
H	5,88	6,48	6,18.

Wir glauben durch das Vorstehende den Beweis geliefert zu haben, dafs die Ameisensäure ganz in derselben Weise in Aldehyd und Methylalkohol umgewandelt werden kann, wie diefs seit längerer Zeit für die Essigsäure bekannt war.

Der Methylalkohol läfst sich also nicht nur aus der Blausäure, wie diefs früher gezeigt wurde, sondern auch aus Kohlenoxyd, respective aus Ameisensäure künstlich bereiten.

Diese letztere Thatsache haben wir bereits unter dem 1. December 1870 durch eine vorläufige Notiz in diesen Annalen angezeigt.*)

*) Diese Annalen **157**, 119.

Zehnter Theil.

Synthese des normalen Propylalkohols.

a) Reduction des Propionsäureanhydrids.

Diesen Weg, normalen Propylalkohol aus Propionsäure zu erhalten, habe ich bereits im siebenten Theile dieser Untersuchung *) besprochen, und die nöthigen Beweise, dafs hierbei wirklich normaler Propylalkohol erhalten wird, geliefert. Damals verwendete ich das nicht ganz reine Propionsäureanhydrid Fraction 160 bis 164° C. Als ich später das ganz reine Anhydrid Fraction 164 bis 166° C. und das unreinste, Fraction 150 bis 160° C. aufarbeitete, überzeugte ich mich, dafs Verunreinigungen mit Propionsäure nicht nur keinen Nachtheil bieten, sondern dafs sogar das mit Propionsäure verunreinigte Anhydrid eine reichere Ausbeute lieferte. Zur nochmaligen Ermittelung der Ausbeute an Propylalkohol aus einer gegebenen Menge von Propionsäure habe ich indessen zunächst genau den früher beschriebenen Weg eingehalten, nur wurde das unter 130° C. siedende alkoholische Rohproduct zunächst mit Kali verseift. Ich erhielt bei zwei Versuchen aus je 400 Grm. Propionsäureanhydrid einmal 16 Grm., das anderemal 18 Grm. Propylalkohol (Siedepunkt 80 bis 100° C.); man konnte aber aus dem gleichzeitig gebildeten propionsauren Natron mittelst Salzsäuregas wieder eine beträchtliche Menge von Propionsäure abscheiden, so dafs sich die Ausbeute folgendermafsen stellt.

100 Grm. Propionsäure gaben 57 Grm. Propionsäurechlorid. Diese erfordern zur Umwandlung in Anhydrid entweder 72 Grm. propionsaures Natron oder 55 Grm. Propionsäure. Beide liefern zusammen 76 Grm. rohes Anhydrid und diese liefern 3,2 Grm. rohen Alkohol und gestatten wieder 76 Grm. Propionsäure aus dem Natronsalz abzuscheiden. So-

*) Diese Annalen **148**, 257 bis 260.

mit liefern nach Abzug der wiedergewonnenen Propionsäure 79 Grm. Propionsäure, 3,2 Grm. Propylalkohol oder 100 Grm. Propionsäure 4 Grm. Alkohol.

Der aus Propionsäureanhydrid erhaltene und mit Pottasche entwässerte Propylalkohol wurde zunächst durch sechsmaliges Fractioniren im Pl. A. Nr. II*) von allen über 100° C. siedenden Antheilen befreit und hierauf mit Aetzbaryt entwässert. Man erhitzte den Alkohol sechs Stunden in horizontal liegenden zugeschmolzenen Röhren bei der Siedehitze des Wassers mit seinem gleichen Gewichte fein gepulvertem Aetzbaryt.

Auch die sorgfältigste fractionirte Destillation im Pl. A. Nr. II führte nicht zur vollständigen Reinigung des so entwässerten Productes und zur Abscheidung von ganz reinem Propylalkohol. Etwa 31 pC. der Gesammtmenge destillirten zwischen 86 und 95°; 50 pC. zwischen 95 und 100° und noch 15 pC. über 100°; 4 pC. waren verloren gegangen. Der niedrige Siedepunkt der ersten Antheile rührte keineswegs von einem Wassergehalte, sondern von organischen Stoffen her.

Zur Reindarstellung der Propylverbindungen wurde deshalb der Alkohol in Jodür, das möglichst durch fractionirte Destillation im Pl. A. Nr. II gereinigte Jodür in Benzoëäther, und der dann abermals gereinigte hochsiedende Aether durch Verseifen in Alkohol übergeführt. Dieser reine Alkohol diente dann wieder zur Darstellung von Jodür u. s. w. Bei Fractionirung des Jodürs diente Pl. A. Nr. II und es wurden nachfolgende Fractionen eingehalten: bis 95°; 95 bis 98,9°; 98,9 bis 99,9°; 99,9 bis 100,1°; 100,1 bis 102,1°; 102,1 bis 102,5°; 102,5 bis 103° und Rückstand. Die niedrigst siedenden Theile des Jodürs fingen selbst nach sorgfältigstem Ent-

*) Diese Annalen **160**, 195.

wässern mit P_2O_5 unter 90° C. an zu sieden. Eine bestimmte Verbindung konnte indessen aufser dem bei 101,1 bis 102,1° in einer Menge von 60 pC. der Gesammtmenge übergehenden normalen Jodpropyl nicht erhalten werden.

b) Reduction der Propionsäure zu Propylaldehyd und Propylalkohol.

Es ist diefs der als dritte Methode zum Aufbau der Fettalkohole von mir in der Vorrede dieser Untersuchung*) besprochene Weg, welcher Anfangs nicht mit Glück von mir in Gemeinschaft mit Siersch betreten wurde, da wir durch die Art, das Propylaldehyd aus seiner Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natron frei zu machen, diese leicht veränderliche Substanz zerstört hatten, wie aus den unten nachfolgenden Angaben hervorgeht. Auch selbst wenn mittlerweile nicht von anderer Seite bereits der Nachweis geliefert worden wäre, dafs durch fractionirte Destillation aus dem Destillate von propionsaurem und ameisensaurem Kalke ohne vorhergehende anderweitige Manipulation direct Propylaldehyd erhalten werden kann, wäre ich wohl zweifellos auf einen solchen Versuch hingewiesen worden. Ich hätte unter den verschiedenen Methoden, Buttersäure in Butylalkohol umzuwandeln, um so gewisser den Versuch gemacht, Butylaldehyd aus Buttersäure zu erhalten, als Michaelson so sichere Angaben über die Bildung von Butylaldehyd mitgetheilt, und ich erwarten konnte, dafs der Platindrahtnetzapparat die früher von mir gehegten Bedenken gegen die Reinabscheidung des Aldehyds aus einem Gemenge sehr ähnlicher Substanzen beseitigen würde. So hätte ich den beim Propylaldehyd zuerst begangenen Fehler auch ohne fremde Hülfe auffinden müssen.

Ich bin weit entfernt zu verkennen, dafs die Hülfe, welche

*) Diese Annalen **142**, 114.

mir von anderen, von mir unabhängigen Mitarbeitern im Laufe meiner Untersuchung über den Aufbau der Fettalkohole zu Theil wurde, dieses von mir im Jahre 1866 von ganz anderem, als dem damals üblichen synthetischen Standpunkte aus unternommene Werk, für welches ich in meiner Vorrede die Wege, die *offenen Wege,* wie sich einer meiner Mitarbeiter ausdrückt, vorzeichnete, nicht wesentlich gefördert habe. Aber in Bezug auf gewisse Ansprüche meiner Mitarbeiter glaube ich erwarten zu dürfen, dafs die Geschichte Einiges anders, und zwar nicht zu meinen Ungunsten auffassen wird. Ich unterwerfe mich gerne ihrem Schiedsspruche, denn sie wird wohl zweifellos festzustellen vermögen, wer das Untersuchungsgebiet des Anderen betreten, was man mir zum Vorwurfe gemacht.

Das Gemisch von propionsaurem und ameisensaurem Kalke wurde diefsmal, nach den günstigen Resultaten, welche hierdurch mittlerweile von Anderen erzielt worden, in kleineren Quantitäten wie früher, nämlich in Portionen von 10 bis 15 Grm., aus kurzen, nur mehrere Zoll langen Verbrennungsröhren im Gasofen bei so niedrig regulirter Temperatur, dafs eben nur Zersetzung stattfand, destillirt. Der in den Röhren bleibende Rückstand ist nur schwach grau gefärbt und läfst sich leicht durch Klopfen aus den Röhren entfernen, so dafs diese stets von Neuem zu brauchen sind. Die Anwendung von 1 Aeq. ameisensaurem Kalk auf 1 Aeq. propionsauren Kalk reicht aus, da eine Vermehrung des ameisensauren Kalkes, was z. B. bei Darstellung von Butylaldehyd von vortrefflichem Erfolge ist, die Ausbeute an Propylaldehyd nicht vermehrt.

Im ersteren Falle erhielt man aus 60 Grm. propionsaurem Kalk (1 Aeq.) und 42 Grm. ameisensaurem Kalk (1 Aeq.) 17 Grm. mit Potasche entwässertes Rohproduct, welches unter Einhaltung der Fractionen 41 bis 55°; 55 bis 80° und über 80°, zweimal im Pl. A. Nr. II destillirt, 6 Grm. Aldehyd (Fraction 41 bis 55 Grm.) lieferte. Demnach geben 100 Grm. Propionsäure 12 Grm. Aldehyd.

Im zweiten Falle erhielt man in gleicher Weise aus 62 Grm. propionsaurem Kalk (1 Aeq.) und 84 Grm. ameisensaurem Kalk (2 Aeq.) 19 Grm. entwässertes Rohproduct und 7 Grm. Aldehyd (Fraction 41 bis 55°), oder aus 100 Grm. Propionsäure 14 Grm. Aldehyd.

In einem dritten Falle endlich lieferten 270 Grm. propionsaurer Kalk und 270 Grm. ameisensaurer Kalk 101 Grm. Rohproduct und 35 Grm. Aldehyd (41 bis 55° C.), oder 100 Grm. Propionsäure gaben 16 Grm. Aldehyd.

100 Grm. Propionsäure liefern demnach im Mittel dieser drei hinreichend übereinstimmenden Versuche 14 Grm. Propylaldehyd vom Siedepunkt 41 bis 55° C.

Das in dieser Art erhaltene Aldehyd wird nun zunächst nochmals aufs Sorgfältigste mit geglühter Potasche entwässert und einer neuen systematischen Fractionirung im Pl. A. Nr. II unterworfen, wobei man die Fractionen bis 46°; 46 bis 48,1°; 48,1 bis 49,1°; 49,1 bis 50,1°; 50,1 bis 53°; 53 bis 70° einhält. Man konnte sogar noch einen kleinen Rückstand über 70° abscheiden.

Die Fraction 45 bis 48,1° betrug 8 pC. der Gesammtmenge, die Fraction 48,1 bis 50,1° betrug 46 pC. der Gesammtmenge, die Fraction über 50,1° betrug 20 pC. der Gesammtmenge und verloren gingen 25 pC. der Gesammtmenge hauptsächlich durch Verdunstung. Die Hauptmenge destillirte demnach zwischen 48,1 und 50,1°, die Hälfte davon bei 48,1 bis 49,1°, so dafs der Siedepunkt des Propylaldehyds als bei 48,5° beobachtet angenommen werden mufste. Da hierbei

Lftdr. 739 MM.; Lfttp. + 24° C.; Nr. I im Dpf. bis + 20°; Angabe = 48,5°; T. d. a. Fd. + 28° C war, so ist somit

C. A.	47,30	48,77° C.
C. f. Dr.	0,77	
C. f. a. Fd.	0,70	

Der c. und r. Sdpkt. des Propylaldehyds liegt somit bei 48,77° C. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, äufserst rasch verdunstende und dabei starke Kälte erzeugende Flüssigkeit, erstickend und ausgesprochen nach Aldehyd riechend.

Das spec. Gewicht desselben wurde bei + 21° C. zu 0,8074 gefunden. Es ist nicht nach allen Verhältnissen in Wasser löslich, sondern erfordert bei + 20° C. 5 Volumtheile Wasser zu seiner Auflösung. Die Analyse der bei 48,1 bis 49,1° aufgefangenen Fraction ergab:

1. 0,1905 Grm. gaben 0,4300 CO_2 und 0,1815 H_2O.
2. 0,2630 Grm. gaben 0,5960 CO_2 und 0,2495 H_2O.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C	62,07	61,55	61,80
H	10,34	10,57	10,54.

Das Propylaldehyd löst sich unter beträchtlicher Erwärmung in einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron auf. Aus dieser Lösung, welche beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäfsen nicht verdirbt, scheidet nur Soda das Aldehyd gänzlich unverändert wieder ab. Pottasche in verdünnterer Lösung bräunt und zersetzt das Aldehyd bereits in beträchtlichem Grade. Aus der concentrirten wässerigen Lösung läfst sich dagegen das Aldehyd durch Pottasche, wenn man jede Erhitzung vermeidet, abscheiden und auch trocknen, indem es dabei kaum verändert wird. Kohlensaurer Kalk wirkt erst beim Kochen auf die Verbindung des Aldehyds ein, dabei wird indessen keine Spur von Aldehyd frei. Beim Neutralisiren mit Aetzkalilösung bis zur schwach alkalischen Reaction tritt auch selbst bei Vermeidung der geringsten Erwärmung keine Spur von Aldehyd auf. Das Oel, welches sich unter diesen Umständen abscheidet, fängt nach dem Entwässern mit Pottasche erst bei 120° C. reichlich zu sieden an, und die Hauptmenge geht von da bis 125° C. über. Diese Beobachtung erklärt somit die Thatsache, dafs mir früher bei den durch Siersch ausgeführten Versuchen die Gegenwart des Propylaldehyds unter den Producten der trockenen Destillation von propionsaurem und ameisensaurem Kalk entgangen war.

Was nun die Umwandlung des Propylaldehyds in Propylalkohol anbelangt, so wurde hierzu nur das reinere Product, die Fraction 46 bis 50° C., verwendet. Das Aldehyd wurde in der zwanzigfachen Volummenge Wasser gelöst und in Portionen von je 36 CC. mit 40 Grm. eines 5 pC. Natrium enthaltenden Amalgams versetzt. Vor und während der allmäligen Zugabe des Amalgams wurde Eis in die Flüssigkeit eingetragen, um jede Erhitzung zu vermeiden, auch wurde von Zeit zu Zeit die alkalisch gewordene Flüssigkeit vorsichtig angesäuert. Von der zuletzt erhaltenen und mit Potasche gesättigten Flüssigkeit wurde $^1/_4$ abdestillirt, das Destillat zur Entfernung unlöslicher Oele durch ein nasses Filter filtrirt und aus dem Filtrat dann in üblicher Weise mittelst Potasche der Alkohol abgeschieden. Der mit Potasche entwässerte Alkohol siedet zur Hauptmenge zwischen 86 und 100°, der Siedepunkt stieg aber bis auf 170° C. In zwei Fällen, in welchen aus einer gegebenen Menge von Aldehyd die Menge des erhaltenen Alkohols (86 bis 100°) bestimmt wurde, erhielt man nahezu genau $^1/_6$ vom Gewichte des Aldehyds als Alkohol. Demnach erhält man mit Zugrundelegung des früher Ermittelten aus 100 Grm. Propionsäure 14 Grm. Aldehyd (Siedepunkt bis 50° C.) und 2 bis 3 Grm. Propylalkohol (Siedepunkt bis 100° C.).

Man erkennt hieraus, dafs die letztere Methode, aus Propionsäure Propylalkohol darzustellen, obgleich in der Manipulation kürzer, doch in Bezug auf Quantität des Productes keinen wesentlichen Vortheil bietet gegen die zuerst beschriebene Methode, bei welcher Anhydrid reducirt wird. Auch die Qualität des Productes ist nicht besser als die Qualität des aus Anhydrid erhaltenen. Ich verzichtete nach einigen Versuchen auch hier darauf, durch blofse Destillation aus dem Rohalkohol reinen Propylalkohol abzuscheiden, sondern verwandelte den Alkohol in Jodür und reinigte zunächst dieses

durch sorgfältige Fractionirung im Pl. A., bis auch diefsmal die Hauptmenge bei 101,1 bis 102,1° überging. Bei dieser Reinigung trennten sich sowohl niedriger, als höher siedende Jodverbindungen ab, ohne dafs ich aufser Jodpropyl ein bestimmtes anderes Alkoholjodür hätte isoliren können.

Schliefslich habe ich das nach der ersten und zweiten Methode gewonnene Jodpropyl vereinigt und bevor andere Propylverbindungen daraus dargestellt wurden einer neuen sorgfältigen Reinigung unterworfen. Es wurde zunächst mit Kalilauge, dann sehr gut mit Wasser gewaschen, mit Potasche entwässert, über geglühte Potasche destillirt und das Destillat nochmals mit P_2O_5 entwässert. Unter Einhaltung sehr kleiner Zwischenfractionen, mufste das Jodür nun nochmals viele Destillationen im Pl. A. durchmachen, worauf 76 pC. der Gesammtmenge gänzlich zwischen 0,5° C. übergingen. Da hierbei

Lftdr. 734 MM.; Lfttp. + 22° C.; Nr. I im Dpf. bis + 30°; T. d. a. Fd. + 30° C.; Angabe im Mittel von 101,2 bis 101,7° = 101,5° war, und somit :

C. A. 100,39
C. f. Dr. 0,96
C. f. a. Fd. 0,76
} 102,11° C.,

so liegt der c. und r. Sdpkt. des normalen Jodpropyls nach diesen Versuchen bei 102,11° C. Das spec. Gewicht dieses Präparates ergab sich bei + 23° C. zu 1,7377.

Die Analyse ergab Folgendes :

1. 0,6030 Grm. gaben 0,8275 JdAg.
2. 0,9310 Grm. gaben 1,2840 JdAg.
3. 0,4685 Grm. gaben 0,3560 CO_2 und 0,1850 H_2O.

	Berechnet	Gefunden	
		1 u. 3.	2.
C	21,17	20,72	—
H	4,11	4,39	—
Jd	74,70	74,16	74,53.

Dieses Jodür diente als Ausgangspunkt der reinen normalen Propylverbindungen, indem daraus zunächst Benzoeäther, dann Alkohol und aus diesem abermals Jodür dargestellt wurde.

Eilfter Theil.

Die reinen normalen Propylverbindungen.

Propylalkohol ist eine farblose, bereits etwas dickliche, stark lichtbrechende und stark alkoholisch riechende Flüssigkeit. Sie brennt leicht mit nicht rufsender, aber stark leuchtender Flamme. Der Alkohol, welcher nach allen Verhältnissen in Wasser löslich ist, wird auch bei — 20° C. nicht fest und ist optisch-inactiv. Sein spec. Gewicht wurde bei + 15° C. zu 0,8066 gefunden und der c. und r. Sdpkt. liegt bei 97,41° C. Die Analyse ergab :

1. 0,2465 Grm. gaben 0,5405 CO_2 und 0,3000 H_2O.
2. 0,2345 Grm. gaben 0,5140 CO_2 und 0,2840 H_2O.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C	60,00	59,80	59,78
H	13,33	13,52	13,46.

Darstellung. Der Alkohol wurde durch Verseifen von ganz reinem, zwischen 0,2° C. siedendem benzoësaurem Propyläther vom c. und r. Sdpkt. 229,47° C. dargestellt. Das Verseifen geschieht durch Erhitzen im Wasserbade am rückfliefsenden Kühler, also unter gewöhnlichem Luftdruck. Man kann hierbei bis 50 Grm. Benzoeäther auf einmal nehmen. Man zersetzt den Aether durch die doppelte Menge festes Aetzkali, welches in einer dem Aether gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst ist. Bei häufigem Umschütteln genügt ein zweistündiges Erhitzen, worauf die ganze Masse fest geworden ist und sich klar in ihrem doppelten Volumen Wasser löst. Die hier gegebenen relativen Verhältnisse sind nicht willkürlich, sondern müssen genau befolgt werden, wenn man ein gutes Resultat erzielen will, wie aus der nachfolgenden Versuchstabelle hervorgeht:

Nr. des Versuches.	Aether.	Kali.	Wasser.	Zeit des Erhitzens im Wasserbad.	Resultat.	Menge des erhaltenen und mit Potasche entwässerten Alkohols.	Berechnet.
1	10 Grm.	5 Grm.	20 Grm.	2 Stunden	unverändert.		
2	10 „	10 „	20 „	„	spurenweise verändert.		
3	10 „	20 „	20 „	„	„		
4	10 „	40 „	20 „	„	gänzlich zersetzt, in Wasser vollkommen löslich.	3,5 Grm.	3,6 Grm.
5	10 „	10 „	5 „	„	$^1/_3$ zersetzt.		
6	10 „	20 „	10 „	„	gänzlich zersetzt und in 60 CC. Wasser löslich.	3,2 Grm.	3,6 Grm.
7	10 „	10 „	2 „	„	$^1/_4$ zersetzt.		
8	20 „	40 „	20 „	„	gänzlich zersetzt und in 150 CC. Wasser löslich.	7 Grm.	7,2 Grm.

Die Versuche 6 und 8 zeigen also die günstigsten Bedingungen an. Als nach diesen Verhältnissen zur weiteren Ermittelung der Ausbeute an Alkohol noch 110 Grm. Benzoëäther verseift wurden, erhielt man 40 Grm. mit Potasche entwässerten Alkohol. Die Theorie verlangt 41 Grm. Dieses Resultat stimmt mit Versuch 4, 6, 8 der obigen Tabelle, d. h. man erhält aus dem Aether nahezu die theoretisch berechnete Menge Alkohol. Der so erhaltene Alkohol wird zunächst zweimal über geglühte Potasche destillirt, dann zweimal im Pl. A. Nr. II destillirt, wobei eine Spur höher siedender Theile entfernt wurde, und die Hälfte zwischen 88 und 95°, die andere Hälfte zwischen 95 und 96° überging. Man versetzte nun den Alkohol mit 25 pC. fein gepulvertem Aetzbaryt und erhitzte das Ganze in zugeschmolzenen horizontal liegenden Glasröhren 10 Stunden auf 105 bis 110° C. Bei 115 bis 120° C. liefs sich der Alkohol leicht vom Aetzbaryt abdestilliren und wurde nun einer sorgfältigen fractionirten Destillation im Pl. A. Nr. II unter Einhaltung der Fractionen bis 90°; 90 bis 92,9°; 92,9 bis 94,9°; 94,9 bis 95,9°; 95,9 bis 96,25°; 96,25 bis 96,50° unterworfen. Höher wie 96,5° erhob sich der Siedepunkt nie. Der Destillationsrückstand für sich aus kleineren Gefäfsen destillirt ging stets vollständig noch bei 96,5° über. Die Fraction 96,25 bis 96,5° war die Hauptfraction 70 pC. der Gesammtmenge. Die Nebenfractionen betrugen zusammen 15 pC., und an Operationsverlust ergaben sich gleichfalls 15 pC. Der Siedepunkt konnte mit Sicherheit als bei 96,5° liegend angenommen werden.

Der oben angegebene c. und r. Sdpkt. berechnet sich aus folgenden Daten. Lftdr. 727 MM.; Lfttp. + 14° C.; Angabe + 96,5°; Nr. I im Dpf. bis + 20°; T. d. a. Fd. = + 26° C.

C. A.	95,38	97,41° C.
C. f. Dr.	1,22	
C. f. a. Fd.	0,81	

Benzoësaurer Propyläther ist eine farblose, dickliche,

sehr stark lichtbrechende, fast geruchlose Flüssigkeit, deren Dampf indessen zum Husten reizt. Der Aether löst etwas, jedoch sehr wenig Wasser auf, in welchem er selbst so gut wie unlöslich ist. Das spec. Gewicht wurde bei + 16° C. zu 1,0316 gefunden. Der c. und r. Sdpkt. liegt bei 229,47° C.

Die Analyse ergab:

1. 0,3030 Grm. gaben 0,8115 CO_2 und 0,2095 H_2O.
2. 0,3505 Grm. gaben 0,9380 CO_2 und 0,2405 H_2O.

	Berechnet $C_{10}H_{12}O_2$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	73,17	73,04	72,98
H	7,31	7,67	7,60.

Darstellung. Verwendet man gefälltes und nach dem Trocknen durch ein Sieb getriebenes benzoësaures Silber zu $1^1/_2$ Aeq. auf 1 Aeq. Jodpropyl, und nimmt von diesem je 100 Grm. auf einmal in Reaction, so findet allmälig solche Wärmeentwickelung statt, dafs man kühlen mufs. Es entwickelt sich fast gar kein Gas und nach einer halben Stunde ist die Hauptreaction bereits vollendet. Man erhitzt nun noch eine Stunde am rückfliefsenden Kühler im kochenden Wasserbade, zieht hierauf den Benzoeäther mit reinem Aethyläther aus, wascht die ätherische Lösung mit Kalilauge, dann sehr gut mit Wasser und trocknet mit Potasche. Hierauf wird der Aether im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand für sich im Pl. A. Nr. II fractionirt, wobei man zunächst alles zwischen 220 und 226° C. Uebergehende extra auffängt, nochmals mit P_2O_5 entwässert und nun sorgfältigst unter Einhaltung der Fractionen: bis 220°; 220 bis 223°; 223 bis 223,9°; 223,9 bis 224,9°; 224,9 bis 225,1° und Rückstand (sehr gering) fractionirt. Das Jodpropyl, welches zur Darstellung des Benzoeäthers diente, war das aus Propionsäure dargestellte und am Schlusse der zehnten Abtheilung beschriebene, zwischen 0,5° C. übergehende Jodür, vom c. und r. Sdpkt. 102,11° C. Die Ausbeute an Benzoeäther ist nahezu die theoretische.

Ich erhielt in einem Falle aus 195 Grm. Jodür 180 Grm. Benzoeäther, während die Theorie 188 Grm. verlangt. Nach der sorgfältigsten Wiederdestillation des Aethers, wobei sich die Nebenfractionen allmälig zu Gunsten der Hauptfraction 224,9 bis 225,1° zerlegten, wurden zuletzt 72 pC. der Gesammtmenge als zwischen diesen Temperaturen übergehend erhalten. Die Nebenfractionen betrugen 16 pC.; der Rückstand über 225,1° 4 pC.; der Operationsverlust 8 pC.

Der oben angegebene c. und r. Sdpkt. berechnet sich aus nachfolgenden Daten. Lftdr. 738 MM.; Lfttp. + 16° C.; Nr. I im Dpf. bis + 70°; T. d. a. Fd. = + 30° C.; Angabe 225° als Mittel von 224,9 bis 225,1°.

C. A.	224,06	229,47° C.
C. f. Dr.	0,81	
C. f. a. Fd.	4,60	

Essigsaurer Propyläther ist eine farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, dem Essigäther ähnlich, zugleich etwas nach Obst riechend. Der Aether brennt mit leuchtender Flamme. Er löst bei + 16° C. etwa 0,05 seines Volums Wasser auf, und ist bei derselben Temperatur in 60 Volumtheilen Wasser auflöslich. Mit gleichem Volum Wasser giebt der Aether beim Schütteln eine Emulsion, welche sich nur sehr schwierig klärt. Der c. und r. Sdpkt. liegt bei 101,98° C. Das spec. Gewicht wurde bei + 15° C. zu 0,8992 gefunden. Die Verbrennung ergab :

0,2280 Grm. gaben 0,4885 CO_2 und 0,2035 H_2O.

	Berechnet für $C_5H_{10}O_2$	Gefunden
C	58,82	58,43
H	9,80	9,91.

Darstellung. Der Aether war durch Einwirkung von Jodpropyl auf essigsaures Silber dargestellt. Das hierzu verwendete Jodpropyl war das ganz reine, aus dem reinen Propylalkohol dargestellte, später noch zu beschreibende Jodpropyl vom c. und r. Sdpkt. 102,20° C. Das essigsaure Silber war

aus der ganz reinen, in der Abhandlung „Ueber eine wesentliche Verbesserung in der Methode der fractionirten Destillation“ (Abhdlg. U. Vb. D.) beschriebenen Essigsäure vom c. und r. Sdpkt. 118,10° C. dargestellt. Nach dem Ausfällen wurde das Salz sehr gut gewaschen, getrocknet, zerrieben und durch ein feines Sieb getrieben. Man verwendet $2^1/_2$ Aeq. essigsaures Silber auf 1 Aeq. Jodpropyl und erhitzt das Gemenge am rückfliefsenden Kühler 3 Stunden im kochenden Wasserbade. Darauf versetzt man den Kolbeninhalt mit Wasser und destillirt den leicht flüchtigen Essigäther mit den Wasserdämpfen ab. Er wird vom mit übergegangenem Wasserbade abgehoben, mit Potasche entwässert und nochmals 2 Stunden mit dem doppelten Gewicht essigsaurem Silber im Wasserbade erhitzt und hierauf in gleicher Weise wieder abgeschieden. Erst jetzt ist der Aether gänzlich jodfrei. Er wird nun mit etwas Kalilösung, dann anhaltend mit 4 Volumen Wasser gewaschen, mit Potasche entwässert, destillirt, mit P_2O_5 gänzlich entwässert, zunächst noch einmal destillirt und nun im Pl. A. Nr. II sorgfältig fractionirt. An rohem unfractionirtem Aether erhielt man 85 pC. der Theorie. Das Sieden des Aethers fing bei 98° an, der Siedepunkt stieg jedoch rasch auf 100,8°. Von hier bis 101,1° ging die Hauptfraction über, ohne dafs das Thermometer noch höher stieg. Nach mehreren Destillationen gingen 71 pC. der Gesammtmenge zwischen 100,8 und 101,1° über, die gröfste Menge davon bei 101,1°.

Der oben angegebene Siedepunkt berechnet sich aus den nachfolgenden Daten. Lftdr. 730 MM.; Lufttp. + 15° C.; Nr. 1 im Dpf. bis + 20°; T. d. a. Fd. + 19° C.; Angabe + 101°.

C. A.	99,88	101,98° C.
C. f. Dr.	1,11	
C. f. a. Fd.	0,99	

Propionsaurer Propyläther. Farblose, leicht bewegliche und sehr flüchtige Flüssigkeit. Löst etwas Wasser und ist

selbst in Wasser nicht ganz unlöslich. Riecht schwach, erst einfach ätherisch, dem essigsauren Aethyläther ähnlich, zugleich aber sehr lieblich nach Birnen. Der c. und r. Sdpkt. dieses Aethers liegt bei 122,44° C. und sein spec. Gewicht wurde bei + 13° C. zu 0,8885 gefunden.

Die Verbrennung ergab :

0,2160 Grm. gaben 0,4910 CO_2 und 0,2080 H_2O.

	Berechnet $C_6H_{12}O_2$	Gefunden
C	62,06	61,99
H	10,34	10,70.

Darstellung. Wurde ganz in gleicher Weise wie der Essigäther gewonnen. Das Jodpropyl war das am Ende der zehnten Abtheilung beschriebene vom c. und r. Sdpkt. 102,11° C. Das propionsaure Silber war aus der ganz reinen, in der Abhandlung U. V. D. beschriebenen Propionsäure vom c. und r. Sdpkt. 140,71° C. dargestellt und nach dem Trocknen gesiebt. Man verwendete auch hier auf 1 Aeq. Jodür zunächst $2^1/_2$ Aeq. Silbersalz, und behandelte den abgeschiedenen Aether nochmals mit seinem gleichen Gewichte Silbersalz. Er war jodfrei. Das Trocknen geschieht zuletzt mit P_2O_5. Man erhielt einmal aus 52 Grm. Jodür 32 Grm. Rohäther, ein anderes Mal aus 40 Grm. Jodür 23 Grm. Rohäther. Diefs entspricht im Durchschnitt 88 pC. der theoretischen Menge. Beim Fractioniren im Pl. A. Nr. II fing der Aether bei 116° C. zu sieden an, der Siedepunkt stieg rasch auf 120° und bei 121,2° war Alles übergegangen. Dabei wurden bei weiterem Fractioniren die Fractionen bis 118°; 118 bis 120°; 120,1 bis 120,8°; 120,8 bis 121,2° und Rückstand eingehalten. Letzterer war sehr gering und ging beim Destilliren aus kleineren Gefäfsen stets wieder unter und bei 121,2° über. Die Hauptmenge des Aethers, Fraction 120,8 bis 121,2°, 60 pC. der Gesammtmenge, ging bei 121° über.

Der oben angegebene c. und r. Sdpkt. berechnet sich aus folgenden Daten. Lftdr. 732 MM.; Lfttp. + 15° C.; Nr. I im Dpf. bis + 20°; T. d. a. Fd. + 22° C.; Angabe 121°.

C. A.	119,91	122,44° C.
C. f. Dr.	1,03	
C. f. a. Fd.	1,50	

Buttersaurer Propyläther. Farblose, anderen Buttersäureäthern ähnlich riechende Flüssigkeit, die leicht etwas Wasser löst, in Wasser aber sehr schwer löslich ist. Der c. und r. Sdpkt. liegt bei 143,42° C. Das spec. Gewicht ergab sich bei + 15° C. zu 0,8789.

Die Analyse ergab Folgendes :

1. 0,2820 Grm. gaben 0,6670 CO_2 und 0,2800 H_2O.
2. 0,1835 Grm. gaben 0,4330 CO_2 und 0,1810 H_2O.

	Berechnet $C_7H_{14}O_2$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	64,61	64,50	64,35
H	10,77	11,03	10,96.

Darstellung. Die Reinheit des zu diesen Versuchen verwendeten Jodpropyls war zum Mindesten gleichwerthig mit der Reinheit des in der zehnten Abtheilung beschriebenen, vom c. und r. Sdpkt. 102,11° C. Man hatte dasselbe aus dem Alkohol dargestellt, welcher durch die Verseifung des essigsauren und propionsauren Propyläthers wiedergewonnen war. Die Verseifung dieser Aether kann leicht unter gewöhnlichem Luftdruck bewirkt werden, wenn man die für den Benzoeäther angegebenen Verhältnisse beibehält. Das erhaltene Jodür war in entsprechender Weise durch Fractioniren im Pl. A. noch weiter gereinigt worden. Das buttersaure Silber war aus der ganz reinen Gährungsbuttersäure vom c. und r. Sdpkt. 162,30° C., deren Gewinnung und Eigenschaften in der Abhandlung U. V. D. beschrieben wurden, bereitet. Auch bei diesem Aether wendete man, um ihn jodfrei zu erhalten, auf 1 Aeq. Jodür sogleich $2^1/_2$ Aeq. Silbersalz an. Abscheidung, Reinigung und Entwässerung geschah wie beim Essigäther. Bei

der fractionirten Destillation im Pl. A. stieg der Siedepunkt rasch auf 140°, die Hauptmenge ging zwischen 140 bis 141° über, bei 141° war das Destillationsgefäfs trocken. Bei Einhaltung der Fractionen bis 140°; 140 bis 140,9°; 140,9 bis 141,1° waren bald $^3/_4$ der Gesammtmenge als zwischen 140,9 und 141,1° siedend erhalten.

Der oben angeführte Siedepunkt berechnet sich nach folgenden Daten. Lftdr. 729 MM.; Lfttp. + 16° C.; Nr. I im Dpf. bis + 10°; T. d. a. Fd. + 32° C.; Angabe 141°.

C. A.	139,44	143,42° C.
C. f. Dr.	1,15	
C. f. a. Fd.	2,33	

Jodpropyl. Farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende, dem Jodäthyl ähnlich riechende Flüssigkeit, welche sehr rasch verdunstet. Löst etwas Wasser bis zum Trübwerden und wird dann nur von P_2O_5 leicht und vollständig entwässert. Der c. und r. Sdpkt. liegt bei 102,20° C. Das spec. Gewicht wurde bei + 16° C. zu 1,7610 gefunden.

Die Analyse ergab :

1. 0,7530 Grm. gaben 1,0370 JdAg.
2. 0,8317 Grm. gaben 1,1465 JdAg.
3. 0,5825 Grm. gaben 0,4450 CO_2 und 0,2305 H_2O.

	Berechnet	Gefunden	
		1 u. 3.	2.
C	21,17	20,83	—
H	4,11	4,30	—
Jd	74,70	74,42	74,49.

Darstellung. Das hier beschriebene Jodpropyl war aus dem ganz reinen Propylalkohol, c. und r. Sdpkt. 97,41° C., dargestellt. Man leitete erst unter Abkühlen, dann unter Erhitzen bis zur vollständigen Sättigung gasförmige Jodwasserstoffsäure durch den Alkohol und erhielt so beispielsweise aus 16,8 Grm. Alkohol 45 Grm. Jodür, während die Rechnung 47 Grm. Jodür erwarten liefs. Um die vorhandenen Phosphorverbindungen zu zerstören versetzte man das gewaschene

Jodür zunächst mit Jod bis zur bleibenden Färbung, destillirte mit Wasser, wusch das Destillat mit Kalilauge und Wasser und entwässerte mit P_2O_5. Als das Präparat hierauf im Pl. A. Nr. II destillirt wurde, fing es bei 101° zu sieden an, der Siedepunkt stieg aber rasch auf 101,33° und bei 101,50° war Alles überdestillirt. Die Fraction 101,33 bis 101,50° ging auch bei noch dreimaliger Destillation wieder bei der gleichen Temperatur über.

Der oben angegebene Siedepunkt berechnet sich aus nachfolgenden Daten. Lftdr. 738 MM.; Lfttp. + 16° C.; Nr. I im Dpf. bis + 10°; T. d. a. Fd. + 22° C.; Angabe im Mittel 101,41°.

C. A.	100,30	102,20° C.
C. f. Dr.	0,81	
C. f. a. Fd.	1,09	

Der c. und r. Sdpkt. des aus Gährungsproducten dargestellten Jodpropyls wurde bei 102,25° C., der c. und r. Sdpkt. des künstlichen Jodpropyls früher bei 102,11° C. gefunden. Im Mittel dieser drei fast übereinstimmenden Bestimmungen liegt somit der c. und r. Sdpkt. des normalen Jodpropyls bei 102,18° C.

Verhalten des normalen Jodpropyls.

In vergleichender Beziehung war es von Interesse, das Verhalten des normalen Jodpropyls in einigen Fällen näher zu untersuchen, und ich habe zu diesem Zwecke das normale Jodpropyl benutzt, welches aus Gährungsproducten gewonnen war. Für die Reinheit dieses Productes findet man die nöthigen Belege in der Abhandlung U. V. D. Der c. und r. Sdpkt. dieses Präparates ist dort zu 102,25° C. ermittelt.

Erhitzt man Jodpropyl mit 4 Volumen wässeriger rauchender Jodwasserstoffsäure 96 Stunden auf 150° C., so zeigt sich beim Oeffnen fast gar kein Druck, und es findet keine Entwickelung von Gas aus der Flüssigkeit statt. Als das Jodür sorgfältig untersucht wurde, erwies es sich als gänzlich un-

verändert, und es konnte auch nicht einmal eine Andeutung für das Vorhandensein von Isopropyljodür gefunden werden. Demnach ist auch die Verallgemeinerung, welche Buttlerow*) aus einem ähnlichen Versuche mit Jodäthyl folgerte, für das Jodpropyl dahin zu berichtigen, dafs dieses Jodür mit Jodwasserstoff nicht leicht Hydrür liefert.

Erhitzt man Jodpropyl mit seinem sechsfachen Volum Wasser 24 Stunden auf 100° C., so lösen sich circa 36 pC. unter Bildung von Jodwasserstoff und Propylalkohol auf. Das ungelöste Jodür war unverändertes Jodpropyl, der gebildete Alkohol normaler, da er mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure Aldehyd lieferte, was nicht nur durch den Geruch, sondern auch durch Reduction einer ammoniakalischen Silberlösung nachgewiesen wurde.

Läfst man eine Lösung von Jodpropyl in Eisessig auf Quecksilberoxyd oder Silberoxyd einwirken, so erfolgt die Reaction im Wasserbade sehr rasch. In beiden Fällen bildet sich nur eine relativ sehr kleine Menge von Propylen, und die anderweitigen Producte sind in beiden Fällen, wie ich mich durch getrennte Versuche (für Quecksilberoxyd mit 20 Grm. Jodür, für Silberoxyd mit 60 Grm. Jodür) überzeugt habe, dieselben, nämlich: normaler Propyläther, normaler essigsaurer Propyläther, und normaler Propylalkohol. Von Isopropylverbindungen entsteht hierbei keine Spur. Am Zweckmäfsigsten läfst man 1 Aeq. Jodür, 2 Aeq. Eisessig und 1 Aeq. Silber- oder Quecksilberoxyd auf einander einwirken. Nach beendeter Reaction versetzt man mit Wasser und destillirt alles Flüchtige ab. Aus dem wässerigen Destillate scheidet man die Producte und verseift die erhaltene Flüssigkeit, als ob sie reiner Essigäther wäre, nach den früher angegebenen Verhältnissen, jedoch in zugeschmolzenen Röhren mit Kali. Das Ge-

*) Diese Annalen **144**, 36.

menge von Propyläther und Propylalkohol trennt man nun, nachdem man es abgeschieden und mit Potasche entwässert hat, wie folgt. Man versetzt das Gemenge, als ob es reiner Alkohol wäre, mit 2 Aeq. fein gepulvertem trockenem Chlorcalcium, wobei man selbstverständlich jede Erhitzung vermeiden mufs. Man läfst über Nacht stehen und destillirt hierauf den Propyläther aus dem Wasserbade ab, wobei der Propylalkohol in Verbindung mit CaCl zurückbleibt. Der Aether wird hierauf mit Wasser gewaschen und zuletzt mit P_2O_5 entwässert.

Der so erhaltene reine normale Propyläther stellt eine leichte, auf Wasser schwimmende, sehr flüchtige Substanz von reinem Aethergeruch dar. Er destillirt zwischen 82 und 86° C. Der Siedepunkt konnte jedoch nicht näher ermittelt werden, da die Quantität erhaltenen Aethers zu gering war. Die Analyse liefs indefs keinen Zweifel, dafs man es mit Propyläther zu thun hatte.

0,1715 Grm. gaben 0,4390 CO_2 und 0,2175 H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{14}O$	Gefunden
C	70,58	69,79
H	13,71	14,09.

Der Propylalkohol scheidet sich auf Zusatz von Wasser zu der trockenen Chlorcalciumverbindung ab. In üblicher Weise entwässert, zuletzt mit Aetzbaryt, destillirte der Alkohol zwischen 90 und 96° C., die Hauptmenge bei 95 bis 96° C. Die Analyse dieser Fraction stimmte hinreichend mit der Zusammensetzung des Propylalkohols überein.

0,2055 Grm. gaben 0,4532 CO_2 und 0,2540 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	60,00	60,14
H	13,33	13,73.

Läfst man Einfach-Chlorjod auf Jodpropyl einwirken, so entsteht unter heftiger Reaction und Freiwerden von Jod neben etwas Salzsäure normales Chlorpropyl. Auch bei dieser

Reaction entsteht kein Isopropylchlorür, welches nach Analogie mit anderen Fällen recht wohl hätte entstehen können.

Das Einfach-Chlorjod, welches ich zu diesem und anderen späteren Versuchen verwendete, war durch Zusammenschmelzen von 1 Molecul Jod mit 1 Molecul Dreifach-Chlorjod bereitet. Da sich $JdCl_3$ leicht rein erhalten läfst, so wird auch JdCl leicht rein erhalten, wenn man nachfolgende Gleichung genau einhält :

$$JdCl_3 + Jd_2 = 3\,JdCl.$$

Das Einfach-Chlorjod, auf diese Weise bereitet, stellt eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit dar, welche bei niederer Temperatur zu grofsen, braunrothen, starken, säulenartigen Krystallen erstarrt, welche erst bei + 17° C. schmelzen.

Bei der Einwirkung von Chlorjod auf Jodpropyl wägt man das geschmolzene Chlorjod in einer auf der einen Seite zu einer feinen Röhre ausgezogenen, an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre ab und läfst nachher durch Schmelzen und Erwärmen das flüssige Chlorjod durch den Druck seiner Dämpfe aus der abgebrochenen feinen Spitze langsam zu der berechneten Menge Jodpropyl tropfen. Nach beendeter Reaction fügt man Eis und Wasser zu und destillirt das flüchtige Chlorid mit den Wasserdämpfen über. Nachdem es in geeigneter Weise gereinigt und mit P_2O_5 entwässert worden, destillirte es bei der ersten Destillation aus dem Pl. A. Nr. II zwischen 45 und 70° C. Bald hatte man jedoch die Hauptmenge als zwischen 46 und 47° C. siedend erhalten und auch wiederholte Destillationen änderten den Siedepunkt nicht mehr.

Das so dargestellte normale Chlorpropyl war eine farblose, dünnflüssige, äufserst flüchtige Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,9160 bei + 18° C. Der c. und r. Sdpkt. lag bei 46,36° C.

Lftdr. 737 MM.; Lfttp. + 19° C.; Nr. I im Dpf. bis — 15°; T. d. a. Fd. + 23° C., die Angabe im Mittel 46,5° und somit

C. A.	45,81	46,36° C.
C. f. Dr.	0,85	
C. f. a. Fd.	0,20	

Eine Chlorbestimmung gab folgendes Resultat :

0,4770 Grm. gaben 0,8635 AgCl.

Berechnet	Gefunden
45,22	44,76.

Chlorpropyl. Farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche so rasch verdunstet, dafs dabei bedeutende Kälte erzeugt wird. Das spec. Gewicht wurde bei + 19° C. zu 0,8959 gefunden. Der c. und r. Sdpkt. liegt bei 46,44° C.

Die Analyse ergab :

1. 0,4560 Grm. gaben 0,8290 AgCl.
2. 0,4421 Grm. gaben 0,8030 AgCl.
3. 0,3000 Grm. gaben 0,5000 CO_2 und 0,2400 H_2O.

	Berechnet	Gefunden	
		1 u. 3.	2.
C	45,86	45,45	—
H	8,91	8,88	—
Cl	45,22	44,95	44,90.

Darstellung. Das hier beschriebene Chlorpropyl war aus dem aus Gährungsproducten erhaltenen reinen Jodpropyl durch Einwirkung auf Chlorquecksilber dargestellt. Man erhitzt 1 Gewichtstheil Jodür mit 2 Gewichtstheilen fein gepulvertem HgCl drei Stunden in zugeschmolzenen Glasröhren auf 130° C. Die Reinigung geschah in üblicher Weise, nachdem man das bei Wasserbadwärme überdestillirte Chlorür zunächst nochmals mit fein gepulvertem HgCl erhitzt hatte. Getrocknet wurde mit P_2O_5. Aus 40 Grm. Jodür erhielt man 18 Grm. Chlorür. Nach dem Fractioniren im Pl. A. Nr. II wurden bald 12 Grm. Chlorür als constant zwischen 46,5 und 47° C. siedend erhalten. Die Hauptmenge ging bei 46,5° über.

Der oben angegebene c. und r. Sdpkt. ergiebt sich aus folgenden Daten. Lftdr. 735 MM.; Lfttp. + 12° C.; Nr. I im Dpf. bis — 10°; T. d. a. Fd. + 20° C. Angabe 46,5°.

C. A.	45,31	46,44° C.
C. f. Dr.	0,92	
C. f. a. Fd.	0,21	

Brompropyl. Farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, dem Bromäthyl ganz gleich riechend. Der c. und r. Sdpkt. liegt bei 70,82° C. Das spec. Gewicht wurde bei + 16° C. zu 1,3577 gefunden.

Die Analyse ergab :

1. 0,5600 Grm. gaben 0,8525 AgBr.
2. 0,5813 Grm. gaben 0,8840 AgBr.
3. 0,4740 Grm. gaben 0,5000 CO_2 und 0,2460 H_2O.

	Berechnet	Gefunden	
		1 u. 3.	2.
C	29,26	28,76	—
H	5,69	5,76	—
Br	65,04	64,78	64,70.

Darstellung. Als Ausgangspunkt diente auch hier das reine, aus Gährungsproducten abgeschiedene Jodpropyl, welches ich früher in der Abhandlung U. V. D. beschrieben. Ich versuchte zunächst nach der von Oppenheim*) angegebenen Methode das Jodpropyl unter Anwendung von CuBr in Brompropyl überzuführen. Es zeigte sich jedoch, dafs diese Umwandlung nicht gelingt. Als ich 10 Grm. Jodpropyl, 10 Grm. CuBr, 10 CC. Wasser und 2 CC. destillirte rauchende Bromwasserstoffsäure 4 Stunden in einer zugeschmolzenen Röhre auf 110 bis 120° erhitzte, erhielt ich aus 20 Grm. Jodpropyl wieder 16,8 Grm. unverändertes Jodpropyl und nur 0,6 Grm. unter 80° siedendes, aber noch jodhaltiges Product. Bei einem zweiten Versuch liefs ich die Bromwasserstoffsäure weg und erhitzte die wiedergewonnenen 16,8 Grm. Jodpropyl mit 20 Grm. CuBr und 60 CC. Wasser in zwei Röhren sechs Stunden auf 120 bis 130° C. Ich erhielt 11,5 Grm. unverändertes Jodpropyl, 0,3 Grm. unter 80° C. siedendes und 3 Grm.

*) Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft 2, 442.

Zwischenproduct. Man ist wohl nach diesen Versuchen zu der Behauptung berechtigt, dafs die von Oppenheim als *allgemein* bezeichnete Reaction bei dem normalen Jodpropyl nicht stattfindet.

Da die Darstellung von Brompropyl auf diesem Wege nicht gelang, so wurde eine entsprechende Menge des oben erwähnten Jodpropyls in Essigäther umgewandelt, dieser verseift und der erhaltene mit Potasche entwässerte Alkohol ohne weitere Reinigung nach dem Vermischen mit 4 Volumen rauchender wässeriger Bromwasserstoffsäure 4 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 120 bis 130° C. erhitzt. Man erhielt so 81 pC. der theoretischen Menge an rohem Brompropyl. Das in üblicher Weise gereinigte und mit P_2O_5 entwässerte Bromür fing bei 70° an zu sieden und hörte bei 71° auf überzugehen. Bei der nun folgenden fractionirten Destillation im Pl. A. Nr. II hielt man die Fractionen bis 70,4°; 70,4 bis 70,7°; 70,7 bis 71° und Rückstand ein. Der etwa bleibende Rückstand ging bei erneuter Destillation stets wieder unter und bei 71° über. Bei zuletzt wiederholter Destillation der Hauptfraction 70,4 bis 70,7° ging die gröfste Menge beim wirklichen Mittel 70,6° über.

Der oben angegebene Siedepunkt berechnet sich aus den beifolgenden Daten. Lftdr. 735 MM.; Lfttp. + 15° C; Nr. I im Dpf. bis + 10°; T. d. a. Fd. + 20°; Angabe 70,6°.

C. A.	69,45	70,82° C.
C. f. Dr.	0,92	
C. f. a. Fd.	0,45	

Einfach-gebromtes normales Brompropyl.

Zur Darstellung von einfach-gebromtem Brompropyl erhitzte ich je 5 Grm. Brompropyl mit 6,5 Grm. Brom in einer zugeschmolzenen Röhre 4 Stunden auf 130 bis 140° C. Der Röhreninhalt wird nach dem Entweichen des Bromwasserstoffgases mit Wasser destillirt, die im Destillate untersinkende

Bromverbindung mit Kalilauge und Wasser gewaschen und mit P_2O_5 entwässert. Im Pl.-A. zerlegte sich das Product bei Einhaltung der Fractionen bis 130°; 130 bis 139°; 139 bis 140°; 140 bis 150°; 150 bis 160°; 160 bis 180° und Rückstand über 180° rasch, indem man bald $^3/_4$ der Gesammtmenge als Hauptfraction 139 bis 140° erhält.

Diese Fraction hat die Zusammensetzung, den Siedepunkt, das spec. Gewicht und alle anderen Eigenschaften des Propylenbromids.

Da bei den letzten Destillationen :

Lftdr. 730 MM.; Lfttp. + 16° C.; Nr. I im Dpf. bis + 20°; T. d. a. Fd. + 30° C.;

so fällt der c. und r. Sdpkt. zwischen 141 und 142° C. Das spec. Gewicht betrug bei + 15° C. 1,9469.

Die Analyse ergab :

1. 0,4140 Grm. gaben 0,7670 AgBr.
2. 0,4370 Grm. gaben 0,8105 AgBr.

Berechnet	Gefunden	
	1.	2.
79,20	78,83	78,92.

Ich habe den c. und r. Sdpkt. des aus ganz reinem Propylen dargestellten Propylenbromids bei 141,61° C. gefunden. Das spec. Gewicht desselben bei + 17° C. zu 1,9463.

Mit Eisessig und Zink zusammengebracht entwickelt das einfach-gebromte normale Brompropyl unter stürmischer Reaction ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas, welches von Brom gänzlich verschluckt wird, nämlich Propylen. Mit 6 Volumen Wasser 6 Stunden auf 200° C. erhitzt, entsteht aus dem einfach-gebromten normalen Brompropyl neben Bromwasserstoffsäure Aceton, wovon ich mich qualitativ überzeugt habe.

Alle diese Eigenschaften kommen dem Propylenbromid zu, und es bleibt kein Zweifel, dafs das einfach-gebromte Brompropyl identisch ist mit dem Propylenbromid.

Das Brom wirkt also an verschiedenen Stellen auf Isopropylbromür und auf normales Propylbromür ein, aber die Producte sind gleich. Ich habe früher*) Gelegenheit gehabt zu zeigen, dafs auch das einfach-gebromte Isopropylbromür identisch mit Propylenbromid ist.

Zwölfter Theil.

Umwandlung des normalen Propylalkohols in Isopropylalkohol.

In dem Mafse, als die Untersuchung über den Aufbau der Fettalkohole sich mehr und mehr mit den kohlenstoffreicheren Gliedern der Reihe beschäftigte, gewann es von einem allgemeineren Gesichtspunkte aus an Interesse, die Reactionen, welche vom normalen Propylalkohol zum Isopropylalkohol führen, und die Reactionen, welche das Umgekehrte erreichen lassen, zusammenzustellen.

Ich will hier zunächst der Wege gedenken, welche vom normalen Propylalkohol zum Isopropylalkohol führen.

Hierher gehören zunächst die zahlreichen Reactionen, welche das Propylen und seine Derivate als Mittelglied benutzen.

Hier sind vor Allem zu erwähnen die von Berthelot theils vor langer Zeit bewirkten und später von Anderen wiederholten Umwandlungen von Propylen in Chlor-, Brom- und Jodisopropyl, in Isopropylschwefelsäure und Isopropylalkohol u. s. w., Reactionen, welche von allgemeiner Anwendung auch für andere kohlenstoffreichere primäre Alkohole die Umwandlung in isomere, secundäre oder tertiäre Alkohole gestatten und somit von hoher Bedeutung sind.

Hierher gehört ferner die Zersetzung der salpetrigsauren primären oder secundären Aminbasen, wobei in allgemeiner Weise eine Isomerisirung stattfindet.

*) Diese Annalen **126**, 37.

Der dritte Theil dieser Untersuchung stellte zum ersten Mal diese Thatsache fest, indem man aus synthetisch bereitetem normalem Propylamin bei der Zersetzung seines salpetrigsauren Salzes Isopropylalkohol erhielt.

In dieser Beobachtung lag etwas für die damaligen Erfahrungen so Auffallendes, dafs man sogar die Meinung aussprach, die als Isopropylalkohol beschriebene Substanz sei nichts Anderes, als ein Gemenge von normalem Propylalkohol und Aethylalkohol gewesen, obgleich in den betreffenden Mittheilungen ein Anhaltspunkt für diese Meinung nicht zu finden war und man eben einfach lieber alles Andere glauben wollte, als das, was aus diesen Versuchen von meiner Seite gefolgert worden.

Wegen der Schwierigkeit normales Propylamin auf künstlichem Wege in hinreichender Menge zu erhalten, wurde es mir auch erst dann, als mir grofse Mengen von normalem Jodpropyl, bereitet aus Gährungsproducten, zur Verfügung standen, möglich, gröfsere Mengen von normalem Propylamin in Isopropylalkohol überzuführen.

Eine nähere Untersuchung der Eigenschaften des auf diesem Wege bereiteten Isopropylalkohols bot auch insofern Interesse, als die Angaben verschiedener Beobachter über Eigenschaften desselben wesentlich abweichen. Dort und bei diesen Bereitungsarten konnte man die abweichenden Angaben auf gewisse, schwer zu beseitigende Verunreinigungen zurückführen. Bei der Darstellung von Isopropylalkohol aus normalem Propylamin sind nicht nur diese, sondern überhaupt andere Beimengungen fast ganz ausgeschlossen.

a) Umwandlung des normalen salpetrigsauren Propylamins in Isopropylalkohol.

Das normale Propylamin, welches bereits von R. de

Silva*) in ähnlicher Weise erhalten worden, habe ich leicht folgendermafsen aus normalem, aus Gährungsproducten bereitetem Jodpropyl dargestellt. Das Jodpropyl war jenes bereits mehrfach erwähnte Jodür vom c. und r. Sdpkt. 102,25° C.

Man erhitzt 8 Grm. Jodür mit 10 Grm. trockenem cyansaurem Silber 1 Stunde im Wasserbade. Hierauf bringt man die trockene gelbe Masse mittelst eines krumm gebogenen Glasstabes aus dem Kolben in eine Reibschale und vermischt sie rasch mit 20 Grm. fein gepulvertem Aetzkali. Das Gemenge bringt man nun sogleich in eine hinten geschlossene Verbrennungsröhre und erhitzt im Gasverbrennungsofen successive bis zum beginnenden Schmelzen des Kali's. Die alkalischen Dämpfe fängt man in verdünnter Salzsäure auf und entfernt aus der zur Trockne gebrachten Lösung kleine Mengen von Salmiak durch wiederholtes Ausziehen mit Alkohol.

In zwei Fällen, in welchen die Ausbeute an salzsaurem Propylamin ermittelt wurde, erhielt man einmal aus 30 Grm. Jodür 9,5 Grm., das anderemal aus 32 Grm. Jodür 10 Grm. trockenes salzsaures Propylamin. Die Theorie berechnet für 30 Grm. Jodür 16 Grm. salzsaures Propylamin. Man erhält demnach circa 68 pC. der Theorie.

Das *salzsaure Propylamin* zerfliefst nicht leicht an der Luft. In einem warmen Arbeitsraume, in welchem viele Wasserbäder kochen, zerfliefst es theilweise, eben so beim Anhauchen (mit dem Munde), an kalter trockener Luft wird jedoch das so zerflossene Salz wieder krystallinisch. Sorgfältig getrocknet verwandelt es sich bei etwa 146° C. in eine vollkommen durchscheinende krystallinische feste Masse, welche erst bei 155 bis 158° C. schmilzt. Beim Erkalten findet die Erscheinung in umgekehrter Reihenfolge statt. Zuerst erstarrt das geschmolzene Salz zu einer festen krystallinischen, voll-

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. 7, 380.

kommen durchscheinenden Masse, welche dann plötzlich weifs und undurchsichtig wird.

Das erhaltene salzsaure Propylamin war vollkommen rein; denn als man die Base mittelst Aetzkali abschied und vollkommen entwässerte und sie hierauf der sorgfältigsten fractionirten Destillation im Pl. A. Nr. II unterwarf, ging die ganze Menge vollständig zwischen 46 und 47,5° über.

Die an dem reinen *Propylamin* gemachten Beobachtungen stimmen vollständig mit den älteren Angaben überein. Das spec. Gewicht wurde bei + 20° C. zu 0,7186 gefunden. Der c. und r. Sdpkt. liegt nach meinen Beobachtungen bei 49,0° C.

Der Siedepunkt ging aus folgenden Beobachtungen hervor. Lftdr. 786 MM.; Nr. II im Dpf. bis 0°; T. d. a. Fd. + 20° C.; Nr. II zeigt 47,5°.

Zum Zwecke der Umwandlung des normalen Propylamins in Isopropylalkohol wurde das salpetrigsaure Propylamin, wie früher, direct durch Wechselwirkung zwischen salzsaurem Propylamin und reinem, durch Fällung bereitetem salpetrigsaurem Silber bereitet. Die nach Filtration vom gebildeten Chlorsilber erhaltene Lösung von salpetrigsaurem Propylamin wurde direct, und zwar diefsmal ohne zeitweiliges Ansäuern der Flüssigkeit, durch Einkochen bis zur Trockne zersetzt. Die Bildung der Isopropylverbindung findet erst bei Zersetzung des normalen salpetrigsauren Propylamins statt; denn durch einen eigens angestellten Versuch überzeugte ich mich, dafs bei Umwandlung des normalen salzsauren Propylamins in das Salpetrigsäuresalz keine Isomerisirung der normalen Propylbase stattfindet.

Die Umwandlung der normalen Propylverbindung in die Isopropylmodification, die Isomerisirung, findet also erst bei Zersetzung des normalen salpetrigsauren Propylamins statt, wobei Wasser, Stickstoff und Isopropylalkohol ihre Entstehung nehmen.

Man zersetzt zweckmäfsig nicht mehr als 14 Grm. salzsaures Propylamin auf einmal. Nachdem man diese Menge Salz in 300 CC. Wasser gelöst hat, setzt man 30 Grm. trockenes salpetrigsaures Silber hinzu, zerreibt das Ganze sorgfältigst in einer Reibschale, filtrirt ab und destillirt vom Filtrate 200 bis 250 CC. Wasser ab. Hierauf läfst man den Rückstand erkalten, filtrirt das auskrystallisirte salpetrigsaure Silber ab und destillirt das Filtrat in Portionen von 10 bis 20 CC. zuletzt bis zur Trockne und trockenen Destillation. Hierbei bleibt, wenn man das Erhitzen nicht zu weit, d. h. bis zum beginnenden Glühen treibt, ein unbedeutender brauner Rückstand.

Aus den wässerigen Destillaten wird der Alkohol in bekannter Weise abgeschieden.

Der rohe Alkohol enthält eine Substanz, auf deren gleichzeitige Bildung neben Isopropylalkohol früher schon aufmerksam gemacht wurde, nämlich das Nitrosodipropylamin. Diese Substanz bleibt als Destillationsrückstand, wenn man den mit Potasche entwässerten Alkohol aus dem Wasserbade destillirt.

Man hat die Vermuthung ausgesprochen, das gleichzeitige Auftreten von Nitrosodipropylamin rühre von einer Verunreinigung des Propylamins her, nämlich von der Gegenwart des Dipropylamins. Diese Vermuthung wurde nun in dem vorliegenden Falle, wo das verwendete Propylamin nachweislich kein Dipropylamin enthielt, widerlegt. Man mufs nunmehr wohl die Annahme gestatten, dafs sich das Nitrosodipropylamin auch aus reinem salpetrigsaurem Propylamin bilden könne, wofür nachfolgende Gleichung in der That auch genügend Verständnifs verschafft :

Salpetrigsaures Propylamin			Nitrosodipropylamin
$2\,(C_6H_{10}N_2O_2)$	$-\,N_2$	$-\,3\,H_2O$	$= C_6H_{14}N_2O.$

Die von verschiedenen Seiten gestellte Annahme, der von mir nicht sogleich richtig erkannte Körper $C_6H_{14}N_2O$ sei

Nitrosodipropylamin, scheint sich nach einigen nunmehr von mir ausgeführten Versuchen mit dieser Substanz in der That zu bestätigen. Nach wiederholtem Eindampfen mit Salzsäure und nachdem man hinreichend Platinchlorid zugesetzt hatte, schossen aus der Lösung beim Verdunsten breite goldgelbe, in kaltem Weingeist schwer lösliche Blätter an. Ich habe diese Angelegenheit indessen vorderhand nicht weiter verfolgt, und es bleibt noch unentschieden, ob das vorliegende Dipropylamin normales ist oder nicht.

Was nun die Ausbeute an Isopropylalkohol anbelangt, sei erwähnt, dafs in einem Falle aus 14 Grm. salzsaurem Propylamin 4 Grm. roher Alkohol und 1,5 Grm. Nitrosodipropylamin, in einem zweiten Falle 4,3 Grm. Alkohol und 1,1 Grm. Nitrosodipropylamin, in einem dritten Falle aber 3,7 Grm. Alkohol und 0,9 Grm. Nitrosodipropylamin erhalten wurden. Früher erhielt man aus 14 Grm. salzsaurem Propylamin 3 Grm. Alkohol und 0,7 Nitrosodipropylamin. Diese Resultate stimmen ziemlich unter einander überein; man erhält im Mittel 3,8 Grm. Alkohol anstatt 8,7 Grm. Alkohol, welche der Theorie nach aus 14 Grm. salzsaurem Propylamin erhalten werden sollten.

Der mit Potasche entwässerte rohe Isopropylalkohol wurde direct durch Sättigen mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure in Jodür umgewandelt. Man erhielt in einem Falle aus 12 Grm. Alkohol 21 Grm. Jodür, in einem zweiten Falle aus 11 Grm. Alkohol 24 Grm. Jodür.

Man erhält demnach bei der hier beschriebenen Umwandlung von normalem Jodpropyl in Isopropyljodür etwa $^1/_4$ des ursprünglichen Jodpropyls in Form von Isopropyljodür.

Das erhaltene Jodür fing nach der üblichen Reinigung und nach der Entwässerung mit P_2O_5 bei 89° C. zu sieden an, doch stieg der Siedepunkt bis 96° C. und war eine Reihe von Fractionirungen erforderlich, um die Hauptmenge als zwischen 89 und 91° C. siedend zu erhalten. Dabei wurden

die Fractionen 89 bis 91°; 91 bis 93°; 93 bis 96°; 96 bis 98° eingehalten. Die höher siedenden Fractionen, welche wahrscheinlich etwas normales Jodpropyl enthalten, da die früheren Analysen keine wesentliche Abweichung von der Zusammensetzung der Propylverbindungen ergaben, zerlegen sich immer mehr zu Gunsten der Fraction 89 bis 91° C. Indem man den Rest der höher siedenden Fractionen vernachlässigte, wurde nun die Fraction 89 bis 91° durch 3stündiges Erhitzen mit Chlorquecksilber in Chlorür übergeführt. Die Menge Chlorquecksilber war dieselbe, wie bei Darstellung von normalem Chlorpropyl aus Jodpropyl, und auch hier erhitzte man auf 110 bis 120°. Das erhaltene Chlorür wurde ganz in derselben Weise wie dort gereinigt. Nach wenigen Destillationen wurde fast alles Chlorür als unter 39° C. siedendes Isopropylchlorür erhalten, der Rückstand über 39° C. wurde auch hier beseitigt. Das Chlorür wurde nun durch 24stündiges Erhitzen mit 8 bis 10 Volumen Wasser in Isopropylalkohol übergeführt. Die Temperatur des kochenden Wasserbades genügt, um Isopropylchlorür unter diesen Umständen gänzlich zu lösen und zu zersetzen. Im vorliegenden Falle blieb indessen etwas Chlorür ungelöst, und bevor der gebildete Alkohol mit Potasche aus der Lösung abgeschieden wurde, traf man Vorsorge, das Ungelöste auf's Sorgfältigste zu entfernen.

Hierauf liefs man den vollständig mit Potasche entwässerten Alkohol unter guter Kühlung auf $1^1/_3$ Theil fein gepulvertes vollkommen entwässertes Chlorcalcium fliefsen, rührte gut um, liefs erstarren, pulverte rasch die Masse und brachte sie über Schwefelsäure ins Vacuum so lange, bis jede Spur eines Aethergeruches (Isopropyläther) verschwunden war. Hierauf wurde die Chlorcalciumverbindung des Alkohols mit Wasser zersetzt, der Alkohol abgeschieden, zuerst mit Potasche vollständig entwässert und zuletzt durch 12stündiges Erhitzen mit 4 Th. gepulvertem Aetzbaryt wasserfrei gemacht.

Diese letztere Operation geschah in horizontal liegenden zugeschmolzenen Glasröhren und durch die Wärme des siedenden Wasserbades.

Bei der Destillation im Pl. A. Nr. II fing der Alkohol bei 81° zu sieden an. Schon während die ersten Tropfen übergingen, stieg das Thermometer auf 82° und dann langsam bis 82,5°, wobei die Hauptmenge überdestillirte. Ueber 82,5° erhob sich der Siedepunkt nicht. Die Fraction 82 bis 82,5°, über 80 pC. der Gesammtmenge, zerlegte sich auch bei erneuerter Destillation kaum mehr, die Hauptmenge des Alkohols destillirte aber stets bei 82,5°.

Bei der letzten Destillation war Lftdr. 725 MM.; Lfttp. + 20° C.; Nr. I im Dpf. bis + 30°; T. d. a. Fd. + 25° C.; Angabe 82,5°.

C. A.	81,11	
C. f. Dr. . . .	1,30	82,85° C.
C. f. a. F. . .	0,44	

Der c. und r. Sdpkt. des auf diese Weise bereiteten *Isopropylalkohols* liegt demnach bei 82,85° C. Das spec. Gewicht wurde bei + 16° C. zu 0,7876 gefunden.

Die Analyse ergab folgendes Resultat :

1. 0,2700 Grm. gaben 0,5925 CO_2 und 0,3325 H_2O.
2. 0,2505 Grm. gaben 0,5495 CO_2 und 0,3065 H_2O.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C	60,00	59,84	59,82
H	13,33	13,67	13,59.

Isopropyljodür. Das aus dem hier beschriebenen Alkohol durch Sättigen mit Jodwasserstoff bereitete Jodür ging nach dem Entwässern mit P_2O_5 gänzlich zwischen 88,5 und 89° über. Der c. und r. Sdpkt. liegt nach den unten folgenden Daten unter Zugrundlegung des beobachteten Mittels von 88,7° bei 89,50° C. Das spec. Gewicht wurde bei + 15° C. zu 1,7109 gefunden.

Bei der Destillation wurde beobachtet Lftdr. 724 MM.; Lfttp. + 10° C.; Nr. I im Dpf. bis + 30°; T. d. a. Fd. + 20° C.; Angabe 88,7°.

C. A. 87,57
C. f. Dr. . . . 1,33 } 89,50° C.
C. f. a. Dd. . . 0,60

Zwei Jodbestimmungen ergaben :

1. 0,5920 Grm. gaben 0,8160 JdAg.
2. 0,4995 Grm. gaben 0,6865 JdAg.

Berechnet	Gefunden	
	1.	2.
74,70	74,49	74,27.

Die Haloïdderivate des Isopropylalkohols haben eine auffallende Aehnlichkeit in ihrem Verhalten gegen Wasser mit den Haloïdderivaten des Trimethylcarbinols. Buttlerow fand, dafs diese letzteren Verbindungen auffallend leicht von Wasser zerlegt werden. Dasselbe ist nun nach meinen Beobachtungen auch mit den Haloïdderivaten des Isopropylalkohols der Fall.

Isopropyljodür löst sich bei 48stündigem Erhitzen mit 12 Volumen Wasser fast vollständig auf, Isopropylbromür leichter, und zwar schon bei 48stündigem Erhitzen mit 8 Volumen Wasser. Das Chlorisopropyl endlich zersetzt sich am leichtesten, und zwar schon bei 48stündigem Erhitzen mit 6 Volumen Wasser. Die Lösung erfolgt in all diesen Fällen schon bei der Temperatur des kochenden Wasserbades.

Die characteristischste Verbindung für den Isopropylalkohol, durch welche man leicht kleine Mengen erkennen kann, ist der benzoësaure Isopropyläther.

Benzoësaurer Isopropyläther. Dieser Aether des Isopropylalkohols zerlegt sich beim Erhitzen, indem er undestillirbar ist, gänzlich nach folgender Gleichung und zerfällt unter heftigem Aufschäumen in Propylen und Benzoësäure.

$$\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_3H_7 \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\}O + C_3H_6.$$

Das entweichende, mit leuchtender Flamme brennende Gas wird gänzlich von Brom verschluckt und die entstehende Verbindung besitzt die Eigenschaften des Propylenbromids.

Der Rückstand bei dieser Zersetzung ist reine Benzoësäure. Er destillirt nicht nur beim Siedepunkt der Benzoësäure über, sondern auch das Destillat erstarrt rasch und zeigt alle Eigenschaften (Schmelzpunkt, Krystallisirbarkeit aus Wasser u. s. w.) der reinen Benzoësäure. Das Zerfallen des erwähnten Aethers in Säurehydrat und einen Kohlenwasserstoff beim blofsen Erhitzen, ist analog dem Zerfallen des benzoësauren und bernsteinsauren Benzhydroläthers, auf welches ich früher*) aufmerksam machte. Diefs Verhalten scheint also bei Ketonalkoholen häufig zu sein.

Nun noch Einiges über die Darstellung des benzoësauren Isopropyläthers.

Ich verwendete das so eben beschriebene reine Isopropyljodür dazu. Selbst wenn man die ziemlich verdünnte ätherische Lösung des Jodürs zu trockenem benzoësaurem Silber tropfen läfst, findet bald darauf unter Erwärmen eine ziemlich heftige Reaction statt, bei der namhafte Mengen von Propylen entweichen. Trotzdem mufs man zuletzt noch längere Zeit im Wasserbade erwärmen, um alles Jodür umzusetzen. Die filtrirte ätherische Lösung hinterläfst nach dem Verdunsten im Wasserbade einen schwach gelb gefärbten, öligen, in Wasser unlöslichen Syrup, den benzoësauren Isopropyläther, der, wie erwähnt, bei dem Versuche, ihn zu destilliren, sich gänzlich zersetzt.

Durch die vorstehenden Versuche ist zur Genüge die früher angegebene Thatsache, das salpetrigsaure normale Propylamin gehe bei seiner Zersetzung in der Wärme in Isopropylalkohol über, bestätigt und alle aufgeworfenen Bedenken müssen fallen.

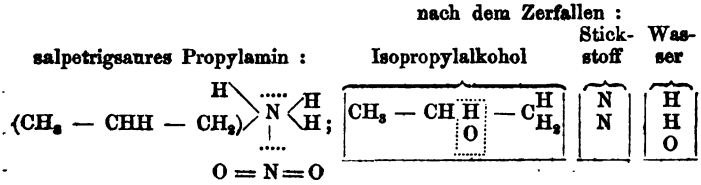
Bei dieser Zersetzung zerfällt das normale salpetrigsaure Propylamin in Stickstoff, Wasser und Isopropylalkohol, welcher

*) Diese Annalen **133**, 21 bis 25.

ein Molecul Wasser vertritt, wenn man das entsprechende Zerfallen des salpetrigsaurem Ammoniaks, wobei neben Stickstoff zwei Molecule Wasser entstehen, berücksichtigt.

Aber anstatt dafs normaler Propylalkohol erhalten wird, findet eine Isomerisirung zu Isopropylalkohol statt.

Es findet neben der chemischen Reaction, die in einem Zerfallen des salpetrigsauren Propylamins besteht, noch eine Verschiebung der Wasserstoffatome am Kohlenstoffskelett der Verbindung statt, wie es durch nachfolgende Formel ersichtlich gemacht wird :



Man könnte diese Thatsache dagegen auch verständlich machen durch die Annahme, das salpetrigsaure Propylamin zerfalle in Stickstoff, Wasser und Propylen, und letzteres verbinde sich hierauf wieder mit Wasser zu Isopropylalkohol.

Leider fehlt aber zur Zeit noch ein derartiger näherer Einblick in den Verlauf chemischer Reactionen, und indem wir über den wahren Vorgang nur Vermuthungen Raum geben können, ziehen wir aus den Thatsachen zunächst nur den Erfahrungssatz: dafs, trotzdem die Lagerungsformel des normalen salpetrigsauren Propylamins bekannt ist, daraus allein kein Schlufs gezogen werden kann auf die Lagerungsformel des daraus beim Zerfallen entstehenden Propylalkohols.

b) Umwandlung von Propylenbromid oder Propylenchlorid in Aceton oder Isopropylderivate.

Bei der Leichtigkeit, mit der normaler Propylalkohol in Propylen, Propylenbromid (einfach-gebromtes Brompropyl) oder Propylenchlorid umzuwandeln ist, müssen auch alle Re-

actionen, welche von diesen Körpern zum Aceton oder zum Isopropylalkohol führen, als eben so viel Wege der Umwandlung von normalem Propylalkohol in Isopropylalkohol betrachtet werden.

Ich habe zunächst einige Versuche mit Propylenbromid, dessen Identität mit einfach-gebromtem normalem Brompropyl nachgewiesen wurde, angestellt.

Das Propylenbromid, welches in gröfserer Menge verwendet werden mufste, war aus Jodallyl bereitet. Das zuerst aus dem Jodallyl zu bereitende Propylen stellt man in bequemster Weise so dar, dafs man eine Lösung von Jodallyl in Eisessig auf granulirtes Zink fliefsen läfst. Nach jedem neuen Zufluſs von Jodür findet bald darauf unter Erwärmen reichliche Gasentwickelung statt. Die rohe Bromverbindung des Propylens wird durch eine sorgfältige fractionirte Destillation im Pl. A. Nr. II gereinigt, wobei man am Zweckmäfsigsten folgende Fractionen einhält: bis 120°; 120 bis 135°; 135 bis 138°; 138 bis 142°; 142 bis 144° und Rückstand. Man erhält so bald eine Hauptfraction 138 bis 142°, welche man mit Kali wäscht, mit P_2O_5 entwässert und von neuem unter Einhaltung der Fractionen bis 137,8°; 137,8 bis 138,3°; 138,3 bis 138,9°; 138,9 bis 139,9°; 139,9 bis 140,5° und Rückstand viermal fractionirt. Das Behandeln der Hauptfraction 138,9 bis 139,9° mit Kali und P_2O_5 wird wiederholt und nun abermals eine viermalige Fractionirung unter Einhaltung der Fractionen bis 138,9°; 138,9 bis 139,3°; 139,3 bis 139,7°; 139,7 bis 140° und Rückstand vorgenommen. Dabei erhielt ich 575 Grm. Propylenbromid, welche zwischen 139,3 und 139,7° übergingen, die Hauptmenge davon bei 139,5°. Dieses Präparat enthielt trotz seiner Reinheit gleichwohl noch eine Spur von Jod. Nachdem man jedoch mehrere Streifen von Silberblech hineingegeben und es mehrere Wochen ins directe Sonnenlicht gestellt hatte, waren die letzten Spuren von Jod so vollständig daraus entfernt, dafs sich weder beim Destilliren noch

beim Aufbewahren ein Freiwerden von Jod bemerkbar machte. Auf den Siedepunkt hatte diese letzte Manipulation keinen Einflufs gehabt.

Da bei der letzten Destillation Lftdr. 782 MM.; Lfttp. + 16° C.; Nr. I im Dpf. bis + 10°; T. d. a. Fd. + 30° C.; Angabe 139,5°, so berechnet sich der c. und r. Sdpkt. wie folgt:

C. A.	138,44	141,61° C.
C. f. Dr. . . .	1,03	
C. f. a. Fd. . .	2,14	

Das so gereinigte Propylenbromid, dessen c. und r. Sdpkt. demnach bei 141,61° C. liegt, ist eine farblose schwere, angenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,9463 bei + 17,5° C.

Zwei Brombestimmungen gaben nachfolgendes Resultat:

1. 0,5610 Grm. gaben 1,0440 BrAg.
2. 0,4455 Grm. gaben 0,8300 BrAg.

	Gefunden	
Berechnet	1.	2.
79,20	79,18	79,27.

Unter den mit Propylenbromid vorzunehmenden Versuchen schien zunächst von besonderem Interesse die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff, dann das Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure und die Zersetzung des Propylenbromids durch Wasser.

I. *Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Propylenbromid.*

Nach der Lagerungsformel des Propylenbromids hätte bei Resubstitution von Brom durch Wasserstoff, je nach der Stelle, an welcher dieser Austausch stattfindet, entweder Isopropylbromür, oder normales Brompropyl, oder endlich, wenn beide Atome Brom durch Wasserstoff ersetzt würden, Propylwasserstoff entstehen müssen, wie ein Blick auf die nachfolgenden Formeln lehrt:

Propylen-bromid	Isopropyl-bromür	normales Brom-propyl	Propylwasser-stoff
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
CHBr	CHBr	CH_2	CH_2
CH_2Br	CH_3	CH_2Br	CH_3.

Statt dessen zerfällt das Propylenbromid einfach in Propylen und in Brom, und zwar sowohl bei Einwirkung des aus saurer Lösung, als wie auch des aus alkalischer Lösung freiwerdenden Wasserstoffs.

Läfst man ein Gemisch von 1 Volum Propylenbromid, 4 Volumen Eisessig und $^1/_2$ Volum Wasser zu granulirtem Zink fliefsen, so findet, obgleich die saure Lösung allein nur schwach auf Zink einwirkt, eine stürmische Gasentwickelung und eine heftige Erwärmung statt.

Das entweichende, mit leuchtender Flamme brennende Gas ist reines Propylen.

Als ich zu 35 CC. dieses Gases Brom treten liefs, wurde es bis auf 3 CC. vollständig absorbirt. Das später zu beschreibende und auch analysirte Propylenchlorid war mittelst eines solchen Gases dargestellt, so dafs über dessen Natur als Propylen kein Zweifel bleibt. Es ist diefs überhaupt die beste Methode, aus zuvor durch fractionirte Destillation gereinigtem Propylenbromid vollkommen reines Propylen zu bereiten.

Dieselbe Umwandlung erleidet das Propylenbromid, wenn man 1 Volum Propylenbromid mit 12 Volumen Weingeist und 5 Volumen Wasser vermischt und dieses Gemisch auf 2- bis 3 procentiges Natriumamalgam fliefsen läfst. Auch bei dieser Reaction, wobei zuletzt jede Spur organischer Bromverbindung verschwindet, ist die Erwärmung und Gasentwickelung sehr heftig. Als ich 36 CC. des mit leuchtender Flamme brennenden Gases mit Brom in Berührung brachte, wurden 35 CC. davon gänzlich verschluckt.

Eine derartige Probe läfst sich leicht in der Weise ausführen, dafs man mittelst vermehrten Luftdrucks durch eine feine Capillarröhre Brom zu dem unter Wasser abgesperrten Gase treten läfst.

Da ich mich überzeugt habe, dafs auch das Monobrompropylenbromid bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff in den Typus Propylen zurückfällt, nämlich Monobrompropylen liefert, so scheint diefs eine den Verbindungen vom Typus Propylenbromid allgemein eigenthümliche Eigenschaft zu sein, und läfst sich diese Reaction durch ganz gleichartige Formeln zum Ausdruck bringen :

Propylenbromid		Propylen	Monobrompropylenbromid		Monobrompropylen
CH_3		CH_3	CH_3		CH_3
$CH.Br - Br_2$	=	CH;	$CBr.Br - Br_2$	=	CBr
$CH_2.Br$		CH_2	$CH_2.Br$		CH_2.

II. *Einwirkung von Jodwasserstoff auf Propylenbromid.*

Erhitzt man 1 Volum Propylenbromid mit 4 Volumen concentrirter destillirter schwach rauchender Jodwasserstoffsäure 96 bis 100 Stunden auf 150° C., so erhält man ein in Wasser unlösliches Product, welches zwar etwas Jod enthält, aber vorzugsweise ein Bromür vorstellt und gänzlich unter 100° C. überdestillirt.

Diese Substanz ist im Wesentlichen Isopropylbromür.

Zur Entfernung des darin vorhandenen Jods erhitzt man je 20 Grm. des Rohproducts mit 15 Grm. CuBr, 15 Grm. Cu_2Br und 20 Grm. Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren 24 Stunden im kochenden Wasserbade.

Man erhält hierbei erstens Isopropylbromür und zweitens Isopropylalkohol, entstanden durch die zersetzende Wirkung des Wassers.

Das Bromür in üblicher Weise gereinigt und mit P_2O_5 entwässert destillirte gänzlich zwischen 61 und 63° C. Das spec. Gewicht betrug bei + 20° C. 1,248.

Die Analyse ergab ein befriedigendes Resultat :

0,7555 Grm. lieferten 1,1422 AgBr.

Berechnet	Gefunden
65,03	64,33.

Der Alkohol, von welchem aus 40 Grm. rohem Bromür 5 Grm. erhalten wurden, destillirte nach dem Entwässern mit Potasche gänzlich zwischen 70 und 85° C. Er wurde in Jodür übergeführt, welches entsprechend gereinigt zwischen 88 und 89° C. überdestillirte und bei + 20° C. ein spec. Gewicht von 1,694 besafs.

Zwei Jodbestimmungen gaben hinreichend stimmende Resultate :

1. 0,4505 Grm. gaben 0,6155 AgJd.
2. 0,6275 Grm. gaben 0,8598 AgJd.

	Gefunden	
Berechnet	1.	2.
74,70	73,83	74,04.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dafs die Resubstitution des Broms im Propylenbromid unter diesen Umständen nach folgender Gleichung stattfindet :

vorher : nachher :

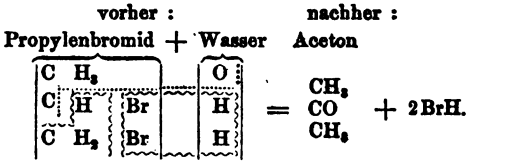
Propylenbromid + Jodwasserstoff Isopropylbromür

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH\,Br \\ CH_2\,Br \end{matrix} + \begin{matrix} H\,J \\ H\,J \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ CHBr \\ CH_3 \end{matrix} + BrH + J_2.$$

III. *Verhalten des Propylenbromids gegen Wasser.*

Erhitzt man 1 Volum Propylenbromid mit 5 Volumen Wasser 6 Stunden auf 170 bis 180° C., so hat sich das Bromür gänzlich gelöst.

Würde unter diesen Umständen das Brom gänzlich gegen Hydroxyl ausgetauscht, so sollte Propylglycol entstehen. Würde dagegen das Brom gegen Sauerstoff ausgetauscht, so sollte der Sauerstoff an dieselbe Stelle treten, an welcher das Brom im Propylenbromid steht; es müfste Propylenoxyd gebildet werden. Statt dessen wird nun Aceton erhalten, und es findet somit während des Austausches von Brom gegen Sauerstoff gleichzeitig eine auffallende Verschiebung der Wasserstoffatome am Kohlenstoffskelett der ursprünglichen Substanz statt. Die nachfolgende Formel läfst den Vorgang einigermafsen ersichtlich werden :



Neben dem Aceton, welches leicht abzuscheiden ist, entsteht nur eine kleine Menge höher siedender Producte, wahrscheinlich durch Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf das Aceton.

Es war nicht erforderlich, das Aceton zum Zwecke vollkommener Reinigung an saures schwefligsaures Natron zu binden, da es durch blofse Destillation hinreichend rein erhalten werden konnte. Nach dem Entwässern mit geglühter Potasche destillirte das Aceton gänzlich zwischen 56 und 59° C. Das spec. Gewicht wurde bei + 18° C. zu 0,7938 gefunden. Auch die anderweitigen Eigenschaften stimmten vollkommen.

Die Analyse ergab :

0,2605 Grm. gaben 0,5895 CO_2 und 0,2505 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	62,07	61,71
H	10,34	10,68.

Die nahe verwandtschaftliche Beziehung, in welcher das sogenannte Monobrompropylen zum Propylen und zum Pro-

pylenbromid steht, liefs es mir wünschenswerth erscheinen, einige ähnliche Versuche mit Monobrompropylen anzustellen.

Ich hatte dasselbe durch Einwirkung von je 50 Grm. reinem Propylenbromid auf 50 Grm. Aetzkali, gelöst in 150 CC. Weingeist, durch vorläufig zwölfstündiges Stehenlassen und späteres zweistündiges Erhitzen am rückfliefsenden Kühler dargestellt. Die Abscheidung und Reinigung geschah in üblicher Weise, das Trocknen mit P_2O_5. Ich erhielt aus 50 Grm. Propylenbromid 19 Grm. Monobrompropylen, welches gänzlich zwischen 56 und 58° C. überdestillirte. Bei der speciellen Siedepunktsbestimmung durch weiteres Fractioniren im Pl. A. Nr. II stellte sich heraus, dafs der Siedepunkt bei 58° lag.

Da hierbei Lftdr. 740 MM.; Lfttp. + 15° C.; Nr. I ganz im Dpf.; c. A. = 56,82° C.; C. f. Dr. 0,78 war, so berechnet sich der c. und r. Sdpkt. des Monobrompropylens zu 57,60° C. Das spec. Gewicht betrug bei + 15° C. 1,4110.

Die Brombestimmung ergab folgendes Resultat :

1. 0,4600 Grm. gaben 0,7060 AgBr.
2. 0,3650 Grm. gaben 0,5585 AgBr.

	Gefunden	
Berechnet	1.	2.
66,11	65,30	65,12.

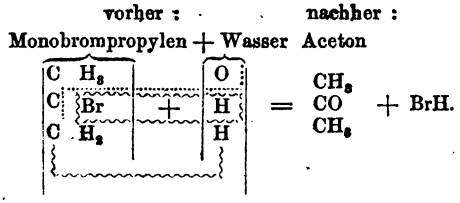
Gegen nascirenden Wasserstoff, sei es in saurer, sei es in alkalischer Lösung, verhält sich das Monobrompropylen indifferent. Ich konnte unter diesen Umständen keine Veränderung an ihm constatiren. Es hält unter diesen Umständen den Typus Propylen fest. Auch das Propylen wird nicht verändert, da es ja unter diesen Umständen aus Propylenbromid frei wird.

Die Wirkung von Jodwasserstoffsäure auf Monobrompropylen habe ich nicht versucht, weil das Monobrompropylen hier zunächst unter Aufnahme von Jodwasserstoff in den Typus Propylenbromid zurückfällt und nach den gemachten Erfahrungen hier nichts anderes als ein Isopropylderivat zu erwarten ist. Der Versuch bot somit kein Interesse.

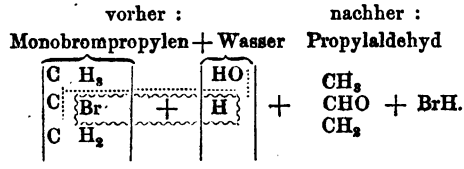
Dagegen habe ich das Verhalten gegen Wasser untersucht, und gefunden, dafs das Monobrompropylen bei 30stündigem Erhitzen mit 20 Volumen Wasser auf 180 bis 200° C. gänzlich unter Bildung von Aceton gelöst wird.

Auch hier konnte das Aceton leicht rein erhalten werden, und ich hielt die Analyse dieser so charakteristischen Substanz für überflüssig, um so mehr, als alle anderen Eigenschaften, welche eingehend geprüft wurden, vollkommen mit denen des Acetons stimmten.

Die Bildung des Acetons unter diesen Umständen wird durch folgende Gleichung verständlich :



Es hätte unter diesen Umständen eigentlich Propylaldehyd entstehen sollen, gemäfs der nachfolgenden Gleichung :



Die neben der typischen Reaction, Austausch von Hydroxyl gegen Brom, stattfindende Verschiebung von Wasserstoff ist hier in die Augen springend.

Die hier gegebene Umwandlung von Monobrompropylen in Aceton schliefst sich der von mir früher *) mitgetheilten Beobachtung vollkommen an. Auch unter den dort angegebenen Bedingungen geht das Monobrompropylen in Aceton

*) Diese Annalen **142**, 347.

über, und endlich zeigte Oppenheim *), dafs mittelst Schwefelsäure dasselbe Resultat erzielt werden kann. Die genetischen Beziehungen der einfach-gebromten oder gechlorten Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} zu den Ketonen sind also äufserst nahe. Nicht nur gehen diese Haloïdverbindungen leicht in die Ketone über, sondern auch die Ketone liefern oft leicht diese Haloïdverbindungen, wie z. B. Aceton das Monochlorpropylen.

IV. *Verhalten des Propylenchlorids gegen nascirenden Wasserstoff.*

Zur Darstellung des zu diesen und den nachfolgenden Versuchen dienenden Propylenchlorids wurde einmal reines, mittelst Zink und Eisessig aus reinem Propylenbromid dargestelltes Propylen, das anderemal Propylen, welches auf gleiche Weise aus Jodallyl bereitet war, verwendet. Zur Vereinigung des Kohlenwasserstoffs mit Chlor läfst man beide Gase in einer 6 Fufs langen, senkrecht stehenden Verbrennungsröhre sich mischen. Das Propylen tritt von unten ein, das Chlor durch eine engere, bis etwa in die Mitte der Verbrennungsröhre herabreichende Glasröhre. Das gebildete Chlorür fliefst in einen unten befindlichen Kolben, und enthält aufser Propylenchlorid namhafte Mengen höher siedender Chlorverbindungen. Durch fractionirte Destillation im Pl. A. Nr. II konnte aus der mit P_2O_5 entwässerten rohen Substanz das Propylenchlorid leicht als bei 96,3° siedend erhalten werden.

Dabei war Lftdr. 736 MM.; Lfttp. + 16° C.; Nr. I im Dpf. bis + 20°; T. d. a. Fd. + 30° C.; Angabe 96,3°.

C. A.	95,18	
C. f. Dr. . . .	0,88	96,82° C.
C. f. a. Fd. . .	0,76	

Das *Propylenchlorid* ist eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, deren c. und r. Sdpkt. bei

*) Diese Annalen Suppl. 8, 366.

96,82° C. liegt. Das spec. Gewicht betrug bei + 14° C. 1,1656.

Zwei Chlorbestimmungen nach erwies sich das Präparat als rein :

1. 0,4975 Grm. gaben 1,2525 AgCl.
2. 0,4625 Grm. gaben 1,1705 AgCl.

	Gefunden	
Berechnet	1.	2.
62,83	62,27	62,60.

Das Propylenchlorid verhält sich ganz anders gegen Zink und Eisessig oder gegen Natriumamalgam wie das Propylenbromid. Während sich hier heftig Propylen entwickelt, liefert das Propylenchlorid keine nachweisliche Menge von Propylen, in saurer Lösung bleibt es sogar gänzlich unverändert.

V. *Verhalten des Propylenchlorids gegen Jodwasserstoff.*

Ein 24 stündiges Erhitzen von Propylenchlorid mit 10 Volumen wässeriger concentrirter Jodwasserstoffsäure genügt, um es fast vollständig in Isopropylchlorür überzuführen. Zur Entfernung kleiner Mengen Jodür wird das Product erst mit HgCl erhitzt und dann in üblicher Weise gereinigt.

Das Product war eine farblose sehr flüchtige Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,8722 bei + 14° C. Unter einem Drucke von 730 MM. destillirte es gänzlich bei 36 bis 37°. Mit 6 Volumen Wasser 24 Stunden auf 100° C. erhitzt löste es sich gänzlich auf. Der mit Potasche abgeschiedene und entwässerte Alkohol destillirte bei 80 bis 82° C. Die Verbindung hat also alle Eigenschaften des Isopropylchlorürs. Die Chlorbestimmung ergab den geforderten Chlorgehalt :

0,8330 Grm. gaben 1,5140 AgCl.

Berechnet	Gefunden
45,22	44,93.

Propylenchlorid und Propylenbromid zeigen also gegen Jodwasserstoff das gleiche Verhalten.

Chlor und Brom werden an den Stellen durch Wasserstoff ersetzt, wo am ehesten die Methylgruppe wieder hergestellt ist.

VI. *Verhalten des Propylenchlorids gegen Wasser.*

Auch das Propylenchlorid wird beim Erhitzen mit Wasser zersetzt, und hier bildet sich wie beim Propylenbromid in namhafter Menge Aceton; allein nebstdem, obgleich das Chlor des Propylenchlorids genau die Stelle ausfüllt, welche das Brom im Propylenbromid einnimmt, auch noch Propylaldehyd.

Man steht also hier vor einem thatsächlichen Unterschiede im Verhalten sonst ganz gleich gebauter Chlor- und Bromverbindungen, welcher sich auch gegenüber dem nascirenden Wasserstoff bereits documentirte.

Die Ursachen dieses Unterschiedes bleiben uns zur Zeit noch gänzlich dunkel.

Die Zersetzung des Propylenchlorids durch Wasser gelingt am Besten durch 2 stündiges Erhitzen mit 20 Volumen Wasser auf 210 bis 220° C., und man nimmt zweckmäfsig in jede Röhre 1,2 Grm. Chlorid und 20 Grm. Wasser.

Ich habe mit dem Zersetzungsproduct von 72 Grm. Propylenchlorid gearbeitet, und konnte aus der wässerigen Lösung dieses Chlorids 15 Grm. mit Potasche entwässerte leicht flüchtige Substanz erhalten, deren flüchtigste Theile alle Eigenschaften eines Aldehyds hatten. Das zwischen 56 und 62° C. Siedende liefs sich dagegen leicht als Aceton erkennen.

Alles unter 62° C. Siedende wurde mit Silberoxyd und Wasser erwärmt, aus der Lösung das flüchtige Aceton abdestillirt und aus diesem Destillationsrückstande ein Silbersalz erhalten, dessen wässerige Lösung sich beim Einkochen nicht reducirte, und welches nach wiederholtem Umkrystallisiren als glänzende mikroscopische, zu Büscheln und Warzen vereinigte Nadeln erhalten wurde.

Das Salz hatte somit zwar nicht die gewöhnliche Beschaffenheit des propionsauren Silbers, die Analyse jedoch gestattete keinen Zweifel, dafs hier propionsaures Silber vorlag. Das Aldehyd war somit Propylaldehyd. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat:

1. 0,2285 Grm. gaben 0,1355 Silber.
2. 0,2135 Grm. gaben 0,1270 Silber.
3. 0,5345 Grm. gaben 0,3975 CO_2 und 0,1340 H_2O.

	Berechnet für $C_3H_5AgO_2$	Gefunden	
		1. u. 3.	2.
C	19,88	20,28	—
H	2,76	2,78	—
Ag	59,66	59,30	59,48.

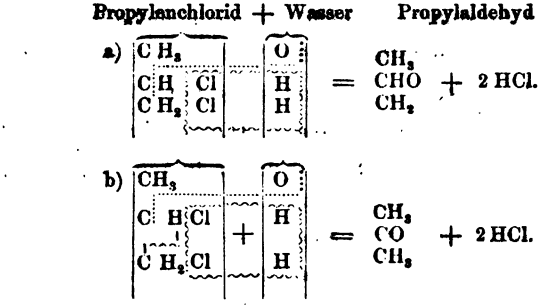
Das Aceton wurde zuerst im rohen Zustande mit Potasche abgeschieden und entwässert, dann mit einem gleichen Volum gesättigter Lösung von saurem schwefligsaurem Natron vermischt, Wasser bis zur gänzlichen Lösung der sich ausscheidenden krystallinischen Doppelverbindung hinzugefügt, das aufschwimmende Oel durch Abheben und Filtriren der Lösung durch ein nasses Filter entfernt und das Aceton wieder in Freiheit gesetzt. Hierauf wurde zum Zwecke einer letzten Reinigung die feste krystallisirte Doppelverbindung des Acetons mit saurem schwefligsaurem Natron dargestellt, das Aceton wieder abgeschieden, getrocknet und fractionirt. Es ging bei 56 bis 58,5° C. über und zeigte ein spec. Gewicht von 0,7975 bei + 15° C.

Die Analyse ergab nachfolgendes befriedigendes Resultat:

0,2875 Grm. gaben 0,6495 CO_2 und 0,2805 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	62,07	61,61
H	10,34	10,84.

Demnach zersetzt sich das Propylenchlorid mit Wasser theilweise nach Gleichung a, theilweise nach Gleichung b:



Wie, so wirft sich die Frage auf, ist es nun hier möglich, aus der als bekannt vorausgesetzten Lagerungsformel der Muttersubstanz auf die Lagerungsformel des Derivates, oder umgekehrt aus der als bekannt vorausgesetzten Lagerungsformel des Derivates einen Schlufs zu ziehen auf die Lagerungsformel der Muttersubstanz?

Auch mit dem dem Propylenchlorid so nahestehenden Monochlorpropylen habe ich einige vergleichende Versuche angestellt.

Eisessig und Zink wirkt auf dasselbe so wenig ein, wie auf Monobrompropylen. In alkoholischer Lösung wird es zwar von Natriumamalgam allmälig verändert, indem man mit der Zeit beträchtliche Mengen von Chlornatrium in Lösung findet. Der Verlust an dem so flüchtigen Chlorid durch entweichendes Wasserstoffgas ist wohl hier sehr beträchtlich, und es gelang mir bis jetzt nicht, mit den mir für diesen Versuch zu Gebote stehenden Mengen von Monochlorpropylen zu ermitteln, was unter diesen Umständen aus demselben wird. Nur so viel kann ich bis jetzt mittheilen, dafs es mir weder gelang die Bildung eines Kohlenwasserstoffs, noch das Auftreten von Aceton oder Isopropylalkohol nachzuweisen.

Bei 30stündigem Erhitzen von Monochlorpropylen mit 10 Volumen Wasser auf 140 bis 180° C. geht es leicht in Aceton über.

Nach Oppenheim *) geht das Monochlorpropylen mit Jodwasserstoff in Chlorjodmethylaceton über, welches um so eher bei weitergehender Einwirkung von Jodwasserstoff in ein Isopropylderivat übergehen mufs, als schon das Chlorjodpropylen, nach W. Sorokin **), mit Jodwasserstoff Isopropyljodür liefert.

Eine directe Beobachtung über das Verhalten von Monochlorpropylen gegen Jodwasserstoffsäure wurde deshalb unterlassen.

VII. *Vergleichende Versuche mit Methylbromacetol und Methylchloracetol.*

Ich habe einige vergleichende Versuche mit diesen Isomeren des Propylenbromids und Propylenchlorids unternommen.

Das Methylbromacetol war aus Aceton und PCl_3Br_2 dargestellt, und hatte im Wesentlichen die bereits früher ***) angegebenen Eigenschaften.

Das Methylchloracetol war in bekannter Weise aus PCl_5 und Aceton erhalten. Der c. und r. Sdpkt. liegt bei 69,69° C. Das spec. Gewicht beträgt bei + 16° C. 1,827.

Das Methylchloracetol liefert weder in saurer, noch in alkalischer Lösung einen Kohlenwasserstoff, wenn man nascirenden Wasserstoff darauf einwirken läfst. Es verhält sich also wie das isomere Propylenchlorid.

Das Methylbromacetol dagegen entwickelt mit Zink und Eisessig eben so heftig einen gasförmigen Kohlenwasserstoff, wie das isomere Propylenbromid, doch der Verlauf der Reaction ist ein gänzlich anderer. Während sich vom Propylenbromid Brom abspaltet und so Propylen entsteht, wird das

*) Compt. rend. **65**, 354.

) Zeitschrift für Chemie **6, 519.

***) Diese Annalen **138**, 125.

Brom des Methylbromacetols gänzlich durch Wasserstoff ersetzt und es entsteht Propylwasserstoff.

Das sich entwickelnde Gas brennt mit schwach leuchtender Flamme, ist in absolutem Alkohol sehr leicht löslich und wird von Brom nicht absorbirt. Obgleich das Gas nicht analysirt wurde, wird doch kein Bedenken geltend gemacht werden dagegen, dafs sich das Methylbromacetol mit nascirendem Wasserstoff nach folgender Gleichung umsetze:

$$\begin{array}{ccccc} \text{Methylbromacetol} & & & & \text{Propylwasserstoff} \\ \begin{matrix} CH_3 \\ CBr_3 \\ CH_3 \end{matrix} & + & 2\,H_2 & = & 2\,BrH + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}. \end{array}$$

Bei sechsstündigem Erhitzen des Methylchloracetols mit 8 Volumen Wasser auf 130 bis 140° C. wird es durchaus nicht verändert, wohl aber, wenn man es 30 Stunden auf 160 bis 180° C. erhitzt; es löst sich gänzlich unter Bildung von Aceton.

Erhitzt man es dagegen mit wässeriger Jodwasserstoffsäure nur 6 Stunden auf 130 bis 140° C., so ist es gänzlich zersetzt, und hierbei bildet sich nichts Anderes, als gleichfalls Aceton. Jodwasserstoffsäure verwandelt also das Methylchloracetol unter Bedingungen in Aceton, unter welchen Wasser allein diese Umwandlung zu bewirken nicht im Stande ist.

Das Aceton wurde in beiden Fällen rein erhalten und auch die krystallisirte Doppelverbindung mit saurem schwefligsaurem Natron dargestellt. Von der Analyse durfte man bei den charakteristischen Eigenschaften des Acetons absehen.

Die Zersetzung des Methylchloracetols durch Wasser wird durch folgende Formel versinnlicht:

$$\begin{array}{ccccc} \text{Methylchloracetol} & + & \text{Wasser} & & \text{Aceton} \\ \left.\begin{matrix} CH_3 \\ C \\ CH_3 \end{matrix}\right\} Cl_2 & & \left.\begin{matrix} O \\ H_2 \end{matrix}\right\} & = 2\,HCl + & \begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{matrix}. \end{array}$$

Die hier gegebenen Versuche vervollständigen also nur die Ansicht, dafs alle Propylenderivate vorwiegend dem Typus Aceton oder Isopropylalkohol zustreben.

Aufser den hier vorliegenden Belegen könnte von anderen Thatsachen als Beweis angeführt werden, wie leicht Propylen selbst in Berührung mit Haloïdsäuren Isopropylderivate liefert. Es könnte hervorgehoben werden, dafs Propylglycol mit Jodwasserstoff Isopropyljodür *) liefert; dafs Propylenoxyd von nascirendem Wasserstoff in Isopropylalkohol umgewandelt wird **); und dafs endlich auch Propylenoxychlorid durch Natriumamalgam dieselbe Umwandlung erleidet und Isopropylalkohol erzeugt ***). Diese letztere Thatsache hat man durch die Annahme zu erklären versucht, hierbei gehe das Oxychlorid zuerst in Propylenoxyd über, und zugleich die Meinung ausgesprochen, in saurer Lösung würde ein solches Oxychlorid, wie nach seiner Lagerungsformel zu erwarten, normalen Propylalkohol liefern. Ich habe mich jedoch überzeugt, dafs der aus saurer Lösung, aus Zink und Eisessig freiwerdende Wasserstoff nicht im Stande ist, das Chlor des Propylenoxychlorids zu resubstituiren. Es traten hier nur kleine Mengen von Acetopropylenchlorhydrin auf, die Hauptmenge des Oxychlorids war unverändert. Um diesen Gedanken weiter zu verfolgen, bliebe somit als letztes Mittel nur die Wirkung der Jodwasserstoffsäure. Es wird hier aber wohl ganz gewifs kein anderes Resultat als wie bei dem Propylglycol erhalten werden, nämlich Isopropyljodür auftreten.

Man mufs sich eben mit dem Gedanken vertraut machen, dafs bei vielen dieser Reactionen eine Verschiebung der Wasserstoffatome stattfindet, in deren Folge so viel neue Methylgruppen entstehen, als diefs eben möglich.

---

*) Diese Annalen **129**, 265.

) Daselbst **140, 178.

***) Daselbst **145**, 281.

Rückbildung von normalem Propylalkohol aus Isopropylalkohol.

So zahlreich auch die Wege sind, welche von normalen Propylverbindungen zu Isopropylderivaten führen, die umgekehrte Aufgabe ist schwerer zu lösen und es bieten sich bis jetzt auch nur sehr wenig Möglichkeiten dar.

Der von Schorlemmer *) aufgefundene Weg, die Isopropylderivate in Propylwasserstoff und diesen Kohlenwasserstoff in normales Chlorpropyl überzuführen, wird theoretisch und praktisch immer der wichtigste bleiben.

Deshalb wird auch die hier gefundene Ueberführung von Methylbromacetol in Propylwasserstoff als nicht unwichtig zu bezeichnen sein; sie knüpft ein nahes Band zwischen Aceton und normalem Propylalkohol, wie ein zweites sich nur in der von mir früher beobachteten Umwandlung von Aceton in Propionsäure **) bietet.

Endlich müssen wir die von Wurtz ***) aufgefundene Umwandlung von Propylglycol in Propylaldehyd und das Auftreten von Propylaldehyd bei Zersetzung von Propylenchlorid durch Wasser nicht übersehen.

Diese Reactionen geben eben so viel Möglichkeiten ab, vom Isopropylalkohol zum normalen Alkohol zurückzukehren.

Lemberg, den 30. October 1871.

(Fortsetzung folgt.)

---

*) Diese Annalen **150**, 209.

) Daselbst **125, 314.

***) Ann. chim. phys. **55**, 451.

Zur Constitution des Aesculins;

von *Hugo Schiff.*

(Eingelaufen den 11. November 1871.)

Das Aesculin, welches zu den nachfolgenden Untersuchungen gedient hatte, war wohl krystallisirt und völlig weifs. Das nach dem Umkrystallisiren an der Luft bei mittlerer Temperatur getrocknete Präparat gab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel

$$C^{15}H^{16}O^{9} + 2\,H^{2}O$$

sehr nahe entsprechen.

	Berechnet	Gefunden
15 C	47,9	48,1
20 H	5,3	5,4
11 O	46,8	—
	100,0.	

Dieses Präparat verlor beim Schmelzen 9,8 bis 10 pC. an Gewicht, während sich für $2\,H^{2}O$ ein Verlust von 9,6 pC. berechnet.

Bei 110° im Luftbad getrocknet beträgt der Verlust nur 7,2 bis 7,3 pC., entsprechend $1^{1}/_{2}\,H^{2}O$. Die Elementaranalyse der in solcher Weise getrockneten Verbindung entspricht der Formel $C^{15}H^{16}O^{9} + {}^{1}/_{2}\,H^{2}O$.

	Berechnet	Gefunden
15 C	51,6	51,6
17 H	4,9	4,9
$9^{1}/_{2}$ O	43,5	—
	100,0,	

während sich für $1^{1}/_{2}\,H^{2}O$ ein Gewichtsverlust von 7,2 pC. berechnet. — Die Analyse der geschmolzenen Verbindung ergab die folgenden Werthe :

	Berechnet	Gefunden
15 C	52,9	52,7
16 H	4,7	4,8
9 O	42,4	—
	100,0.	

Zur Controle dieser Analysen wurde die Spaltung in Aesculetin und Zucker unter Beachtung der Gewichtsverhältnisse vorgenommen. Als praktische Methode hierzu ergab sich mir die folgende. Je 5 Grm. Aesculin werden bei einer Temperatur von 70 bis 80° C. in 25 bis 30 Grm. verdünnter reiner Salzsäure vom spec. Gewicht 1,085 gelöst. Die vollständige Lösung erfolgt nach wenigen Minuten. Erhält man nun die schwach gelblich gefärbte Lösung etwas unterhalb der angegebenen Temperatur, so beginnt nach 2 bis 3 Minuten die Krystallisation des Aesculetins und in wenigen Secunden ist die ganze Masse in einen weifsen Krystallbrei umgewandelt. Die verschiedenen Portionen werden nach dem Erkalten mittelst der Filtrirpumpe auf einem gröfseren Filter vereinigt und zur Entfernung der Salzsäure mit kaltem Wasser gewaschen. Färbende Zersetzungsproducte des Zuckers werden in dieser Weise gänzlich vermieden.

Die Waschwasser von 30 Grm. Aesculin wurden nach der Bestimmung des Zuckergehalts genau mit Soda neutralisirt, unterhalb der Siedetemperatur verdampft, ausgetrocknet und dann mit Alkohol extrahirt. Das Extract wurde wieder eingedampft und aus dem Rückstand Zucker und Salze durch wenig kalten Wassers ausgezogen. In dieser Weise erhielt man noch 0,3 Grm. = 1 pC. des Aesculins an gefärbtem Aesculetin. Mit Hinzurechnung desselben waren aus dem krystallisirten Aesculin 47 pC. bei 100° getrockneten Aesculetins erhalten worden.

Der bei der Umsetzung gebildete Traubenzucker wurde in der salzsauren Lösung mittelst des Wild'schen gröfseren

Strobometers zu 47,3 pC. des krystallisirten Aesculins bestimmt.

Erfolgt die Umsetzung nach der Gleichung :

$$C^{15}H^{16}O^9 + 2H^2O = C^9H^6O^4 + C^6H^{12}O^6 + H^2O,$$

so entspricht diefs fast genau den gefundenen Werthen. Die Rechnung verlangt 47,4 pC. wasserfreien Aesculetins und 48 pC. Glycose. — Die Analyse des gereinigten und bei 100° getrockneten Aesculetins ergab :

60,6 pC. C und 3,6 pC. H,

entsprechend den früher von anderen Forschern für die Formel $C^9H^6O^4$ gefundenen Werthen.

Zur Beantwortung der Frage, ob das Aesculin aufser den in der Glycose anzunehmenden Hydroxylen noch andere Wasserreste einschliefse, wurde dasselbe mit Acetylchlorür und mit Acetanhydrid behandelt, welche beide zu demselben Resultate führen. Aesculin löst sich in kochendem Acetanhydrid ohne Schwierigkeit auf. Läfst man die Lösung einige Zeit kochen, so bewirkt dann Aether keinen Niederschlag mehr. Wasser scheidet aus der concentrirten Lösung ein gelbliches Harz aus, welches sich nach kurzer Zeit in eine weifse Krystallmasse verwandelt. Die concentrirte alkoholische Lösung setzt die Verbindung allmälig in kleinen farblosen Nadeln ab. Die Verbindung schmilzt bei etwa 130° und entwickelt oberhalb 140° Dämpfe von Essigsäure. In weingeistiger Lösung mit Schwefelsäure erhitzt entsteht Essigäther und die Verbindung giebt sich in dieser Weise als ein Acetylderivat des Aesculins zu erkennen. Es kann ohne Veränderung zu erleiden auf 100° erwärmt werden. Bei 130° verliert es Wasser und die Nadeln verwandeln sich in ein weifses Pulver.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab :

53 pC. C und 5,1 pC. H.

Nach nochmaliger Behandlung mit Acetanhydrid :

52,8 pC. C und 5,2 pC. H.

Drei Stunden bei 100° getrocknet :

53,1 pC. C und 5,1 pC. H.

Bei 130 bis 140° unter Wasserverlust geschmolzen :

54,7 pC. C und 5 pC. H.

Nach sechs Stunden bei 140 bis 150° (anfangende Zersetzung) :

52,7 pC. C und 5 pC. H.

Bis auf 160° erhitzt :

52,4 pC. C und 4,8 pC. H.

Theoretische Betrachtungen sprechen dafür, die Verbindung als *Hexacetyläsculin*, $C^{15}H^{10}(C^2H^3O)^6O^9 + H^2O$ zu betrachten. Diese Formel verlangt :

53,9 pC. C und 5 pC. H

und nach Verlust des Wassermoleculs :

54,7 pC. C und 4,7 pC. H.

Diese Werthe stimmen allerdings mit den gefundenen genügend überein, aber sie sind dennoch für die Zusammensetzung nicht beweisend, da andere Acetylderivate des Aesculins fast die gleiche Zusammensetzung bedingen würden. Es mufste also direct die Anzahl der eingetretenen Acetyle bestimmt werden, und es geschah diefs nach den früher zu diesem Zwecke angewandten Methoden mittelst Magnesia und Normalkali.

Bei den acidimetrischen Proben wurden abgewogene Mengen der Verbindung mit der titrirten Kalilauge erhitzt und dann das nicht gesättigte Kali mittelst Normalsäure zurücktitrirt. Nach der oben gegebenen Formel sollten je 568 Mgrm. sechs Cubikcentimeter Kali (den sechs Acetylen entsprechend) sättigen.

0,944 Grm. sättigten 10,2 CC. Kali.
0,713 „ „ 7,8 „ „
0,532 „ „ 5,5 „ „

für 0,568 berechnet sich hieraus :

6,1 6,2 6,0 CC.

Bei der Magnesiaprobe wurde die durch die Acetyle in Lösung gebrachte Magnesia als Pyrophosphat gewogen.

0,477 Grm. gaben 0,277 Pyrophosphat.

0,400 „ „ 0,230 „

Da $P^2\ddot{M}g^2O^7 = 222$ zu seiner Bildung $2(\ddot{M}gC^4H^6O^4)$ bedarf, entsprechend vier Acetylen, so haben wir :

$$\frac{4 \times 277}{222} = 5 \text{ und } \frac{4 \times 230}{222} = 4{,}15,$$

und ferner für die einem Molecul = 568 entsprechende Anzahl von Acetylen :

$$\frac{5 \times 568}{477} = 6 \text{ und } \frac{4{,}15 \times 568}{400} = 5{,}9.$$

Es stimmen also diese Zahlen genügend mit den nach der acidimetrischen Methode erhaltenen überein, und zeigen, dafs das analysirte Aesculinderivat wirklich *Hexacetyläsculin* ist.

Um die Anzahl der durch Säureradicale vertretbaren Wasserstoffe des Aesculins noch in einer Weise zu bestimmen, bei welcher direct durch das Resultat der Elementaranalyse entschieden werden konnte, liefs man Benzoylchlorid bei allmälig bis 100° steigender Temperatur so lange einwirken, als noch reichliche Entwickelung von Salzsäure stattfand. Nach dem Erkalten wurde ein Ueberschufs von wasserfreiem Aether zugesetzt und die abgeschiedene Masse aus Alkohol umkrystallisirt. Die ätherische Lösung setzt im Verlauf einiger Tage weifse warzenförmige Aggregate derselben Verbindung ab. Die Analyse liefs die Verbindung als *Hexabenzoyläsculin*, $C^{15}H^{10}(C^7H^5O)^6O^9$, erkennen.

	Berechnet	Gefunden
57 C	71,0	70,9
40 H	4,2	4,4
15 O	24,8	—
	100,0.	

Das Benzoylderivat ist nicht in Wasser und nur sehr wenig in Aether löslich. In heifsem Weingeist löst es sich

leicht auf und setzt sich beim Erkalten der Lösung in Krystallwarzen ab. Erhitzt man die weingeistige Lösung mit Schwefelsäure, so erfolgt Zersetzung in Glycose, Aesculetin und Benzoëäther.

Zur Entscheidung der Frage, ob aufser der in der Glycose angenommenen Aldehydgruppe (CHO) noch mehrere im Aesculin vorhanden seien, wurde das Glycosid in der Siedehitze mit Anilin behandelt. Die Lösung nimmt bei 24stündigem Kochen eine dunkelbraune Farbe an und setzt eine Masse von gleicher Farbe ab, wenn man dann das überschüssige Anilin durch sehr verdünnte Salzsäure entfernt. Die weingeistige Lösung der braunen Masse wird durch Kochen mit Kohle nur wenig heller. Man vermischt die Lösung mit viel Wasser, wascht den getrockneten Niederschlag mit etwas Aether und gelangt so zu einem zimmtfarbenen nicht krystallinischen Pulver, welches sich nicht in Wasser und Aether, wohl aber in Weingeist und Eisessig auflöst. Um die Homogenität der Verbindung darzuthun, wurde sie durch fractionirte Lösung in drei Portionen zerlegt; diese gaben bei der Analyse:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	69,2	70,0	70,2
Wasserstoff	5,8	5,6	5,4.

Es waren hiernach drei Molecule Anilin in das Aesculin eingetreten. Für das *Trianiläsculin*, $C^{33}H^{31}N^{3}O^{6}$, entsprechend $C^{15}H^{16}O^{9} + 3\,C^{6}H^{7}N - 3\,H^{2}O$, berechnet sich 70,1 pC. C und 5,5 pC. H.

Dieses Anilid verbindet sich nicht mit Säuren und seine basischen Eigenschaften manifestiren sich nur in einem Chloroplatinat, welches aus der mit Salzsäure versetzten weingeistigen Lösung des Anilids durch Platinchlorid als braunes Pulver erhalten wird. Mittelst fractionirter Fällung erhielt man zwei Präparate mit 13,4 und 13,2 pC. Platin. Für eine Verbindung

$2\,C^{33}H^{31}N^3O^6,\ H^2PtCl^6$

würde 13 pC. Platin verlangt werden.

Das Trianiläsculin ist noch der Einwirkung des Acetanhydrids zugänglich; es löst sich darin leicht auf und wenn man nach zehnständigem Kochen der Lösung letztere mit viel Aether versetzt, so fällt ein acetyliertes Trianiläsculin als braunes Pulver nieder. Man reinigt es durch mehrmaliges Auflösen in Essigsäure haltendem Alkohol und Ausfällen durch Wasser. Durch fractionirte Fällung in verschiedene Portionen zerlegt, ergaben die einzelnen Antheile:

Kohlenstoff	66,4	67,1	67,6	67,7	68,1
Wasserstoff	5,4	5,5	5,3	5,5	5,2.

Es scheint, nach diesen Analysen zu urtheilen, ein Gemenge vorzuliegen von Triacetylderivat mit 67,7 C und 5,3 H, und Tetracetylderivat mit 67,1 C und 5,3 H.

Hiermit erklärt sich auch das Resultat einer acidimetrischen Probe, bei welcher für 0,850 Grm. Substanz anscheinend nur 1 CC. Normalkali verbraucht worden. Bei dem Kochen mit Kali treten nämlich die drei Anilinresidua als Anilin in Freiheit und nehmen drei Aequivalente (= 3 CC.) Normalschwefelsäure in Anspruch, welche von den für die vier Acetyle verbrauchten 4 CC. Normalkali abgezogen werden müssen. Es bleibt also anscheinend ein Verbrauch von 1 CC. Normalkali für ein Molecul Tetracetyltrianiläsculin $C^{33}H^{27}(C^2H^3O)^4N^3O^6 = 733$, während für das Triacetylderivat anscheinend gar kein Normalkali verbraucht wurde. Wären die angewandten 0,850 Grm. reines Tetracetylderivat gewesen, so hätte man nach obiger Berechnung 1,2 CC. verbrauchen sollen. Der Umstand, dafs weniger verbraucht wurde, deutet auf eine Beimengung von Triacetylderivat, wie diefs auch in den Elementaranalysen seine Bestätigung findet. Es ist noch zu bemerken, dafs wiederholte Behandlung mit Acetanhydrid

kein höher acetylirtes Derivat gab; es können also in das Trianiläsculin nur höchstens *vier Acetyle* eingeführt werden.

Die im Vorhergehenden besprochenen Derivate des Aesculins beanspruchen an und für sich nur ein geringes Interesse. Bis auf das Acetyläsculin sind sie nicht einmal krystallisirt zu erhalten und das ganze Interesse beschränkt sich eben nur auf die *Existenz* dieser Verbindungen, sofern letztere uns als Reaction für das Vorhandensein von alkoholischen und aldehydischen Gruppen im Aesculin dienen können. Unter letzterem Gesichtspunkte habe ich gesucht die Individualität dieser Verbindungen durch fractionirte Lösung und Fällung u. s. w. festzustellen und wurde dann weiter für das Aesculin auf die Formel:

$$C^6H^3\begin{cases}CHO\\(CH.OH)^4\\CH^2\end{cases}O\begin{cases}CO\\C.OH\\C.OH\end{cases}$$

Glycose + Aesculetin $-H^2O$

geleitet *), welche sämmtlichen oben beschriebenen Reactionen Genüge leistet. Dem Aesculetin käme dann die Formel $C^6H^3\begin{cases}CO.OH\\C.OH\\C.OH\end{cases}$ zu und der Eintritt von drei Anilinrückständen in das Aesculin wäre durch Umwandlung der Gruppen (C.OH) in Aldehydgruppen $C\begin{cases}O\\H\end{cases}$ zu erklären. Zu Gunsten dieser Erklärung spricht die von Rochleder beschriebene Ueberführung des gewöhnlichen Aesculetins in als Aldehyd functionirendes Paraäsculetin, sowie auch diese Formel des Aesculetins die Ueberführung in Protocatechusäure $C^6H^3\begin{cases}CO.OH\\OH\\OH\end{cases}$, Oxalsäure und Ameisensäure beim Schmelzen mit Kali sehr leicht verstehen läfst.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 366.

Da der Wasserstoff der Gruppe (CO.OH) weder bei Einwirkung von Chloracetyl noch bei derjenigen von Acetanhydrid durch Acetyl vertreten werden kann, so würde obige Formel des Aesculetins den Eintritt von nur *zwei* Acetylen erlauben. Nun liegt über die Einwirkung von Chloracetyl auf Aesculetin eine Mittheilung von Nachbaur vor *), welcher, gestützt auf das alleinige Resultat der Elementaranalyse, das entstehende Derivat als Triacetyläsculetin beschreibt. Diese Analyse hätte indessen sehr wohl auch für Diacetyläsculetin passen können:

	$C^9H^4(C^2H^3O)^2O^4$	$C^9H^4(C^2H^3O)^2O^4$	Nachbaur	Schiff
C	59,21	59,54	58,9 bis 59,2	59,0
H	3,95	3,82	4,1 bis 4,3	4,1
O	36,84	36,64	—	—

Für die Feststellung der Formel des Aesculetins war es demnach von Wichtigkeit, die Anzahl der eingetretenen Acetyle direct zu bestimmen. Ich habe das Acetyläsculetin mit bei 100° und bei 170° getrocknetem Aesculetin, sowohl mittelst Chloracetyl als auch mittelst Acetanhydrid dargestellt und identische Präparate erhalten. Nach mehrstündigem Kochen wurde überschüssiges Chloracetyl oder Anhydrid zum gröfsten Theil abdestillirt, dann das Acetylderivat durch Wasser ausgefällt, mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und schliefslich die weifse Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält in dieser Weise lange seideglänzende Nadeln, welche, wie bereits Nachbaur bemerkt, die grüne Färbung mit Eisenchlorid nicht mehr zeigen. Beim Kochen mit Wasser, worin die Verbindung sehr wenig löslich ist, wird ein sehr kleiner Theil zersetzt, wie dieſs gerade durch das Hervortreten der Reaction mit Eisenchlorid dargethan werden kann. An diesem Umstande und an der geringen Löslichkeit liegt

*) Diese Annalen **107**, 248.

es wohl, wenn Nachbaur aus kochendem Wasser nur kleine Nadeln erhalten hat.

Die Analyse mittelst Magnesia ergab die folgenden Zahlen für die verschiedenen Präparate:

0,875	Grm.	gaben 0,478	Pyrophosphat.
0,576	„	„ 0,299	„
0,600	„	„ 0,339	„
0,400	„	„ 0,221	„
0,570	„	„ 0,317	„
3,021	Grm.	gaben 1,654	Pyrophosphat.

Nach der Proportion $\frac{222}{4}$ entspricht diese Menge von Pyrophosphat 29,8 Acetyl. Für Triacetyläsculetin $C^9H^3(C^2H^3O)^3O^4$ = 304 würden sich für 3,021 Grm. gerade 29,8 Acetyl berechnen. Das Acetylderivat des Aesculetins enthält also in der That *drei* Acetyle, und es kann demnach die oben gegebene Formel, welche den Eintritt von nur *zwei* Acetylen erlaubt, nicht mehr als zulässig betrachtet werden.

Die Erfahrung, dafs das Aesculin *drei* Anilinresidua aufzunehmen vermag, von welchen nur *eines* im Glycoseantheil enthalten sein kann, führte auf die Frage, ob das Aesculetin nicht etwa eine oder mehrere Aldehydgruppen enthielte. Auch die Eigenschaft, in kochender alkalischer Lösung Silbersalze zu Metall und Kupfersalze zu Oxydul zu reduciren, machten die Gegenwart von Aldehydgruppen wahrscheinlich. Entwässertes Aesculetin löst sich in kochendem Anilin langsam zu einer braunen Flüssigkeit auf. Wird nach mehrstündigem Kochen das überschüssige Anilin abdestillirt und der Rückstand in verdünnte Salzsäure gegossen, so scheidet sich ein braunes Pulver ab, welches selbst in heifsem Weingeist nur sehr wenig löslich ist. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Meiste ab, ein anderer Theil während des Eindampfens. Das schwer lösliche Hauptproduct der Reaction enthält:

71,7 bis 72,4 pC. C und 4,5 bis 4,9 pC. H.

Ein kleiner Theil zeigte sich in Weingeist leichter löslich und konnte daraus durch Wasserzusatz abgeschieden werden. Mit Aether gewaschen enthielt dieser Antheil :

76,5 pC. C und 5,1 pC. H.

Wurde nun der in Alkohol nicht lösliche Theil noch weitere 20 Stunden mit Anilin im Sieden erhalten, so gelang es, einen grofsen Theil in die leichter lösliche Verbindung überzuführen. Durch fractionirte Fällung erhaltene einzelne Portionen ergaben :

75.6 bis 77,2 pC. C und 4,95 bis 5,1 pC. H.

Die hier vorliegenden Verbindungen sind Anilide des Aesculetins, entstanden durch den Eintritt von *ein* und *zwei* Anilinresidua.

Monoaniläsculetin, $C^{15}H^{11}NO^{8}$,

entsprechend $C^{9}H^{6}O^{4} + C^{6}H^{7}N - H^{2}O$,

verlangt 71,2 pC. C und 4,4 pC. H.

Dianiläsculetin, $C^{21}H^{16}N^{2}O^{2}$,

entsprechend $C^{9}H^{6}O^{4} + 2\,C^{6}H^{7}N - 2\,H^{2}O$,

verlangt 76,9 pC. C und 4,9 pC. H.

Das Monoaniläsculetin entsteht ziemlich leicht, aber es kann wegen seiner Schwerlöslichkeit in Weingeist und Unlöslichkeit in Aether und Wasser nicht weiter gereinigt werden; auch bildet es keine Verbindungen mit Säuren oder mit Platinchlorid.

Das Dianiläsculetin entsteht ungleich schwieriger; die Feststellung der Zusammensetzung wird hier dadurch erleichtert, dafs die mit Salzsäure versetzte weingeistige Lösung mittelst Platinchlorid ein braungelbes flockiges Chloroplatinat giebt, welches in drei Fractionen

18,2 — 18,66 — 18,7 pC.

Platin enthielt, während die Formel :

$2\,(C^{21}H^{16}N^{2}O^{2}),\ H^{2}PtCl^{6}$

18,5 pC. Platin verlangt.

Die eben beschriebenen Anilide machen nun für das Aesculetin eine der folgenden zwei Formeln wahrscheinlich :

$$\text{I. } C^6H^8\begin{cases}CH.O\\CH.O\\C.OH\\OH\end{cases} \quad \text{oder II. } C^6H^8\begin{cases}CH.O\\C.OH\\C.OH\\OH.\end{cases}$$

Man ersieht leicht, dafs nur Formel II den Eintritt von *drei* Acetylen erlaubt. Das Monoanilid hätte in diesem Falle die Formel :

$$C^6H^8\begin{cases}CH.N.C^6H^5\\C.OH\\C.OH\\OH.\end{cases}$$

und bezüglich des Dianilids ist man genöthigt anzunehmen, dafs eine ungesättigte Gruppe (C.OH) unter dem Einflufs des Anilins sich in eine stabiler gesättigte Aldehydgruppe (CH.O) umwandele. Ich wollte versuchen, die Anzahl der im Dianilid noch vorhandenen alkoholischen Hydroxyle durch Einführung von Acetyl direct zu bestimmen. Kochen mit Acetanhydrid und nachherige Behandlung mit Magnesia brachte indessen eine so geringe Menge Magnesia in Lösung (0,024 Grm. Pyrophosphat für 0,600 Grm. Substanz), dafs dieselbe höchstens der Löslichkeit der Magnesia in der angewandten gröfseren Wassermenge zugeschrieben werden kann. Diese entscheidende Beweisführung wird also durch die geringe Reactionsfähigkeit des Dianilids verhindert. Glücklicher war ich dagegen mit dem Versuch, durch eine verlängerte Einwirkung des Anilins auch noch die andere Gruppe (C.OH) in (CH.O) überzuführen.

Ein Gemenge von Mono- und Di-Anilid wurde eine Woche lang mit Anilin auf 200° erhitzt, das überschüssige Anilin abdestillirt und der Rest der Base durch sehr verdünnte Salzsäure entfernt. Das Monoanilid war fast gänzlich verschwunden, so dafs sich nur ein kleiner Theil in Weingeist unlöslich zeigte. Die weingeistige Lösung wurde durch Wasser gefällt, der Niederschlag getrocknet und mit Aether gewaschen, um etwaige Spuren von Anilin zu entfernen. Hierbei zeigte sich ein kleiner Antheil in Aether mit Orangefarbe löslich;

die Löslichkeit nahm zu bei Anwendung von weingeisthaltigem Aether. Die mit diesem Gemenge extrahirte Masse wurde aufs Neue in Weingeist gelöst und fractionirt durch Wasser gefällt. Man erhielt :

77,5 bis 78,3 pC. C und 4,9 bis 5,6 pC. H.

Man sieht dafs hier bereits ein kohlenstoffreicherer Körper beigemengt war.

Der durch Aether-Weingeist ausgezogene Antheil unterscheidet sich aufser durch Löslichkeit in Aether und durch die rothe Farbe der Lösung auch noch durch leichtere Schmelzbarkeit. Er schmilzt bei etwa 90°, während das Dianilid, ohne zu schmelzen, bei 110° getrocknet werden kann. Die Analyse ergab :

79,4 pC. C und 5,6 pC. H.

Ein *Trianiläsculetin*, $C^{27}H^{21}N^3O$,

entsprechend $C^9H^6O^4 + 3\,C^6H^7N - 3\,H^2O$,
würde verlangen 80,4 pC. C und 5,2 pC. H.

Es war also noch Dianilid beigemengt, aber man sieht deutlich, dafs durch verlängerte Einwirkung des Anilins weitere Anilinresidua in das Aesculetin eintreten. Ein ganz ähnliches Resultat wurde erhalten, als man direct Aesculetin zehn Tage lang mit Anilin kochen liefs. Die letzten Antheile zeigten hier bis zu 81,5 pC. Kohlenstoffgehalt.

Völlig im Zusammenhang mit den Resultaten der Einwirkung des Anilins steht die Beobachtung von Rochleder, dafs Aesculetin durch Erwärmen mit alkalischen Bisulfiten in als Aldehyd functionirendes *Paraäsculetin* verwandelt wird. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Aesculetin in einer mäfsig concentrirten Lösung von Natriumbisulfit aufgelöst, die Lösung einige Zeit im Kochen erhalten, dann mit Schwefelsäure übersättigt und zur Austreibung der schwefligen Säure längere Zeit fast zum Kochen erhitzt. Die Schwefelsäure wurde dann genau mit Soda neutralisirt und nach dem Abdampfen zur Trockne extrahirte man das Paraäsculetin durch

eine gröfsere Menge 60 procent. Weingeistes, worin es übrigens wenig löslich ist. Noch weniger löst es sich in absolutem Alkohol. Nach dem Abdampfen bleibt eine in Wasser sehr lösliche und nur schwierig krystallisirt zu erhaltende Masse, welche sich an der Luft leicht färbt und alle von Rochleder dem Paraäsculetin zugeschriebenen Eigenschaften zeigt. Ich bemerke noch, dafs Paraäsculetin sich sehr wenig in Methylalkohol und fast gar nicht in Aether, Aceton oder Chloroform löst; löslicher ist es in concentrirter Essigsäure. Die Analyse ergab nach Abzug eines Aschengehalts (Natriumsulfat)

60,6 pC. C und 4,2 pC. H.

Die Formel $C^9H^6O^4$ verlangt:

60,7 pC. C und 3,4 pC. H.

Das Präparat war bei 100° getrocknet; die Differenz im Wasserstoffgehalt ist wohl aus einem Krystallwassergehalt des noch beigemengten Natriumsulfats zu erklären. Die Verbindung besitzt aufserordentlich stark reducirende Eigenschaften, wenn sie sich in alkalischer Lösung befindet. Kupfertartrat wird schon in der Kälte sogleich zu Oxydul reducirt; bei 50 bis 70° geht die Reduction bis zu metallischem Kupfer. Aus Silberlösungen wird in der Wärme sogleich, in der Kälte nach einigen Stunden ein Silberspiegel abgeschieden. Indigo wird schon in der Kälte reducirt; ebenso Kaliumjodat zu Jodür u. s. w.

Zwei verschiedene Präparate wurden in der Siedehitze mit Acetanhydrid behandelt; nach mehrstündiger Einwirkung wurde das Anhydrid zum gröfsten Theil abdestillirt und dann durch Aether gefällt. Das gefällte gelbe Krystallpulver, mit Magnesia und Wasser bei Kochhitze behandelt, brachte nur Spuren von Magnesia in Lösung, so dafs man berechtigt ist anzunehmen, dafs das Paraäsculetin *keine der Einwirkung des Acetanhydrids zugänglichen Gruppen* mehr enthält.

Dagegen geht die Reaction mit Anilin um so leichter von Statten. Schon nach sechsstündiger Einwirkung war fast die

ganze Masse in *Dianiläsculetin* verwandelt und es war zugleich der in Aether-Weingeist lösliche Körper vorhanden. Man erinnert sich, dafs das gewöhnliche Aesculetin erst nach längerer Einwirkung einigermafsen erhebliche Mengen des Dianilderivates entstehen läfst. Paraäsculetin vier Tage mit Anilin erhitzt, ergab gröfsere Mengen des in Aether-Weingeist mit rother Farbe löslichen *Trianiläsculetins*, welches aus nicht umgewandeltem Aesculetin nur in kleiner Menge erhalten werden kann.

Diese Resultate erklären sich durch die Annahme, dafs bei der Ueberführung des Aesculetins in Paraäsculetin sämmtliche in ersterem vorhandenen Gruppen (C.OH) sich in (CH.O) umwandeln :

$C^6H^2\begin{cases}CH.O\\C.OH\\C.OH\\OH\end{cases}$ Aesculetin. $\qquad$ $C^6H^2\begin{cases}CH.O\\CH.O\\CH.O\\OH\end{cases}$ Paraäsculetin.

Gegen Säureradicale manifestiren die Hydroxyle des Aesculetins ihre Alkoholnatur, während bei Einwirkung von Reagentien, welche sich mit Aldehyden umsetzen, eine andere Gruppirung stattfindet. Vorstehende Formeln sind der Ausdruck sämmtlicher Reactionen der betreffenden Körper; auch das Auftreten von Protocatechusäure und Ameisensäure bei dem oxydirenden Einflufs concentrirter Kalilauge erklärt sich leicht nach der Gleichung :

$$C^6H^2\begin{cases}CH.O\\C.OH\\C.OH\\OH\end{cases} + 2H^2O + O^2 = C^6H^3\begin{cases}CO.OH\\OH\\OH\end{cases} + 2C\begin{cases}O\\OH\\H\end{cases}$$

Das Blei-Aesculetin ist

$$C^6H^2\begin{cases}CH.O\\C.O\}Pb.\\C.O\}\\OH\end{cases}$$

In einer früher veröffentlichten Abhandlung lenkte ich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf den Umstand, dafs die violette blaue oder blaugrüne Reaction mit Eisenchlorid bei aromatischen stickstofflosen Verbindungen als Anzeige für das

Vorhandensein freier Phenolhydroxyle benutzt werden kann. Dieselbe Reaction deutet auch beim Aesculetin auf die Existenz eines solchen Hydroxyls. Das Triacetyläsculetin giebt mit Eisenchlorid keine Reaction mehr, weil das Hydroxyl durch Oxyacetyl ersetzt ist. Da nun im Ganzen drei Acetyle eintreten, so können nur noch zwei andere, Hydroxyl enthaltende Gruppen angenommen werden, wie diefs ja auch mit dem sonstigen Verhalten des Aesculetins übereinstimmt.

Was die Verkettung zwischen Aesculetin und Glycose im Aesculin betrifft, so haben wir zu beachten, dafs es uns gelungen ist drei Anilinresidua in das Aesculin einzuführen, wovon nur zwei auf das Aesculetin kommen. Die Verkettung könnte also mittelst einer Gruppe (C.OH) oder mittelst des Phenolhydroxyls erfolgen. Da das Aesculin mit Eisenchlorid keine Phenolreaction mehr giebt, so hat die Annahme, dafs Verkettung mittelst des Phenolhydroxyls erfolge, die gröfste Wahrscheinlichkeit für sich. Die Formel des Aesculins ist hiernach

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l}\left\{\begin{array}{l}CH.O\\(CH.OH)^4\\CH^2\end{array}\right.\\ \quad\diagdown\\ O\\ C.OH\\ C.OH\\ CH.O\end{array}\right.$$

dieselbe entspricht auch dem Eintritt von sechs Acetylen.

Die im Vorstehenden entwickelten Formeln des Aesculins und Aesculetins führen nun zu den folgenden Formeln für die in dieser Abhandlung erwähnten Verbindungen :

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l}\left\{\begin{array}{l}CH.O\\(CH.O.C^2H^3O)^4\\CH^2\end{array}\right.\\ \quad\diagdown\\ O\\ C.O.C^2H^3O\\ C.O.C^2H^3O\\ CH.O\end{array}\right.$$

Hexacetyläsculin

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l}\left\{\begin{array}{l}CH.N.C^6H^5\\(CH.OH)^4\\CH^2\end{array}\right.\\ \quad\diagdown\\ O\\ C.OH\\ CH.N.C^6H^5\\ CH.N.C^6H^5\end{array}\right.$$

Trianiläsculin

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l}\left\{\begin{array}{l}CH.N.C^6H^5\\(CH.O.C^2H^3O)^4\\CH^2\end{array}\right.\\ \quad\diagdown\\ O\\ C.OH\\ CH.N.C^6H^5\\ CH.N.C^6H^5\end{array}\right.$$

Tetracetyltrianiläsculin.

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l}O.C^2H^3O\\C.O.C^2H^3O\\C.O.C^2H^3O\\CH.O\end{array}\right.$$

Triacetyläsculetin.

$C^6H^2\begin{cases}OH\\C.OH\\C.OH\\CH.N.C^6H^5\end{cases}$ $C^6H^2\begin{cases}OH\\C.OH\\CH.N.C^6H^5\\CH.N.C^6H^5\end{cases}$ $C^6H^2\begin{cases}OH\\CH.N.C^6H^5\\CH.N.C^6H^5\\CH.N.C^6H^5\end{cases}$

Monoanilläsculetin Dianilläsculetin Trianilparaläsculetin.

Mehrere von Rochleder beschriebene Derivate des Aesculetins bestätigen die Aldehydfunction dieses Körpers, wie auch die Constitution jener Derivate nach unserer Aesculetinformel ohne Schwierigkeit zur Anschauung gebracht werden kann. Durch Natriumamalgam bewirkte Rochleder eine erste Wasserstoffaddition und führte das Aesculetin in *Hydräsculetin* $C^{18}H^{14}O^8 + H^2O$ über. Mit der Formel

$$C^6H^2\begin{cases}OH & HO\\C.OH & HO.C\\C.OH & HO.C\\CH^2.O & O.H^2C\end{cases}C^6H^2$$

entspricht diese Verbindung ähnlichen Additionsderivaten anderer Aldehyde. Auch das Helicoïdin von Piria, sowie das früher von mir beschriebene Diarbutin sind ganz analoge Verbindungen.

Bei der Einwirkung des Natriumamalgams in der Wärme in einer Atmosphäre von Kohlensäure wird das Hydräsculetin durch weitere Wasserstoffaddition in *Aescorcin*

$$C^9H^8O^4 = C^6H^2\begin{cases}OH\\C.OH\\C.OH\\CH^2.OH\end{cases}$$

verwandelt, welches sich in ammoniakalischer Lösung unter Absorption von Sauerstoff violett färbt und in einen dem Orceïn sehr ähnlichen, als *Aescorceïn* bezeichneten Körper

$$C^9H^7NO^5 = C^6H^2\begin{cases}NH^2\\C.OH\\CO.OH\\CO.OH\end{cases}$$

übergeht.

Das in der Rinde der Rofskastanie neben Aesculetin sich vorfindende Fraxetin $C^{10}H^8O^5$ steht mit jenem ohne Zweifel in genetischem Zusammenhang und hat mit Wahrscheinlichkeit eine analoge Zusammensetzung, vielleicht :

$C^6H^2\begin{cases}OH\\C.OH\\C.OH\\CH.O\end{cases}$ Aesculetin

$C^6H^2\begin{cases}CH^2.OH\\C.OH\\C.OH\\CO.OH\end{cases}$ Fraxetin.

Nach Rochleder zeigt das Fraxetin das Verhalten einer Säure, reagirt sauer und bildet Salze.

Zufolge einer vor Kurzem von Hlasiwetz in den Berliner Berichten 1871 S. 550 veröffentlichten Notiz steht auch das Umbelliferon $C^9H^6O^3$ mit dem Aesculetin in engem Zusammenhang, welcher in den Formeln :

$C^6H^2\begin{cases}CH.O\\CH.O\\C.OH\\H\end{cases}$ Umbelliferon

$C^6H^2\begin{cases}CH.O\\C.OH\\C.OH\\OH\end{cases}$ Aesculetin

seinen Ausdruck findet. Zur weiteren Stütze dieser von Hlasiwetz hervorgehobenen Beziehungen mache ich noch auf folgende interessante Verhältnisse aufmerksam. Zwenger und Sommer haben das Umbelliferon in dem Seidelbast entdeckt, wo es sich neben *Daphnin* vorfindet. Letzteres ist zuerst von Zwenger genauer untersucht worden (diese Annalen **115**, 1); es zeigt viele dem Aesculin ähnliche Reactionen und spaltet sich in Glycose und *Daphnetin*, welches letztere sich im Allgemeinen dem Aesculetin ähnlich verhält. Nun sind nach Rochleder (Wiener Berichte 1863) Aesculin und Aesculetin in der That mit Daphnin und Daphnetin *isomer*. Wenn nun einerseits ein genetischer Zusammenhang zwischen Umbelliferon und Daphnetin auf der Hand liegt, so scheint andererseits letzteres ein einfaches Oxydationsproduct des ersteren zu sein, mit der Formel

$C^6H^2\begin{cases}CH.O\\CH.O\\C.OH\\OH.\end{cases}$

Paraäsculetin, Daphnetin und Aesculetin wären hiernach drei Glieder einer Reihe, in welcher die aldehydischen Eigenschaften ab-, dagegen die alkoholischen zunehmen. Daphnetin giebt

in der That die grüne Eisenreaction des Aesculetins und wir können hieraus auf ein Phenolhydroxyl schliefsen. Es wäre von Interesse, die Beziehungen zwischen Umbelliferon und Daphnetin in dieser Richtung eingehender zu untersuchen.

Ich mufs um die Nachsicht der Leser der Annalen ersuchen, wenn ich gelegentlich der jetzt und früher in dieser Zeitschrift veröffentlichten Untersuchungen über Glycoside einen Gegenstand berühre, der mehr persönlicher als wissenschaftlicher Natur ist. Schützenberger hat seine in den letzten Jahren in dem Bulletin de la société chimique veröffentlichten Untersuchungen über Acetylderivate von sogenannten Kohlehydraten in den Ann. chim. phys. [4] **21**, 235 zu einer gröfseren Abhandlung vereinigt und eine Uebersetzung derselben ist den Lesern dieser Annalen in Band **160**, 74 geboten worden. — Schützenberger erinnert daran, dafs er im Jahre 1865 in einer ersten Notiz in den Comptes rendus gelegentlich bemerkt habe, dafs auch einige Glycoside und Farbstoffe Acetylderivate entstehen lassen, und drückt sich mifsbilligend darüber aus, dafs ich im Jahre 1869 — also vier Jahre später — Untersuchungen über Amygdalin veröffentlicht habe, bei welchen ich das Verhalten des Chloracetyls und des Acetanhydrids als Mittel zur Ergründung der Constitution dieser Verbindung verwende. Schützenberger läfst sich dabei zu einem ganz eigenthümlichen Ostracismus verleiten; weil er *eine* der Verbindungen, welche mir zu gedachtem Zwecke dient und die ich deshalb beschreibe, bereits früher erhalten aber *nicht* beschrieben hat, glaubt er meine Abhandlung über die Constitution des Amygdalins und der Amygdalinsäure als nicht erschienen betrachten zu sollen. Ich mufs gestehen, dafs die erwähnte Notiz von 1865 meiner Aufmerksamkeit gänzlich entschwunden war; wäre diefs aber auch nicht der Fall ge-

wesen, so glaube ich kaum, dafs der Gang meiner Untersuchungen eine andere Richtung angenommen hätte. Die Ureïde und Basenderivate der Aldehyde und speciell des Salicylaldehyds führten mich darauf, die betreffenden Verhältnisse bei dem Glycosalicylaldehyd, dem Helicin, zu studiren. Durch vorläufige Einführung von Acetyl oder Benzoyl sollte gezeigt werden, welche Antheile der Verbindung den alkoholischen, und welche den aldehydischen Reactionen zugänglich seien, es sollte zugleich eine bestimmtere Ansicht über die Verbindungsweise zwischen Glycose und Salicylantheil gewonnen werden. Derselbe Untersuchungsgang wurde dann auf Helicoïdin und Salicin und später auf Arbutin, Phloridzin, Amygdalin und Aesculin übertragen. Wie man sieht hatte ich hierbei nicht die Absicht, blofs Acetylderivate darzustellen, ja ich habe sogar einige Male erwähnt, dafs das genauere Studium dieser Derivate eigentlich für meinen Zweck kein hervorragendes Interesse biete; denn ich bediente mich blofs der Existenz solcher Verbindungen wie eines Reagens, um Aufschlüsse über die Constitution besagter Glycoside zu erhalten. Alle Chemiker werden darin übereinstimmen, dafs Schützenberger's Untersuchungen über Acetylderivate von sogenannten Kohlehydraten von ungemeinem Interesse sind, und werden es ihm gewifs Dank wissen, wenn er seine Untersuchung über acetylirte Glycoside und Farbstoffe fortsetzt und in verschiedenen Richtungen ausbaut. Die betreffenden Resultate werden dann gewifs im Vereine mit anderen Reactionen benutzt werden können, um uns in mannigfacher Weise Aufschlüsse über die verwickelte Constitution dieser Körper zu verschaffen. Schützenberger wird aber auch unschwer einsehen, dafs solche Untersuchungen erst da anfangen, wo seine Arbeiten über Acetylderivate aufhören, und er darf auch nicht erstaunt darüber sein, wenn hie und da weitere Untersuchungen zu Schlüssen führen, welche mit

den etwa aus der blofsen Darstellung der Acetylderivate gezogenen nicht übereinstimmen. Wenn Schützenberger die Gerbsäure als Glycosid betrachtet und diefs durch die Existenz eines Acetylderivates bekräftigen will, so werde ich im Gegentheil in einer demnächst in diesen Annalen zu veröffentlichenden Abhandlung zeigen, dafs die von mir dargestellte und analysirte Tetracetylgerbsäure $C^{14}H^{6}(C^{2}H^{3}O)^{4}O^{9}$ gerade gegen die Glycosidnatur der reinen Gerbsäure (Digallussäure) spricht. Ich werde bei dieser Gelegenheit auch einige Acetylderivate der Rufigallussäure (Digallussäure-Anhydrid) und des Gallussäureäthers beschreiben, wobei ich es freilich Schützenberger überlassen mufs, seinen Ostracismus auch auf diese Verbindungen auszudehnen. Schützenberger kann übrigens nicht der Ansicht sein, dafs die Darstellung von Acetylderivaten der Glycoside und ähnlicher Körper etwas fundamental Neues enthalte. Abgesehen von Berthelot's acetylirten Kohlehydraten, kennen wir das Acetylphloroglucin von Hlasiwetz bereits seit 1861; das Acetyläsculetin ist 1864 von Nachbaur dargestellt worden, und es scheint Schützenberger noch nicht bekannt zu sein, dafs auch das Acetylsalicin bereits 1863 von Moitessier in Montpellier beschrieben wurde, wie ich diefs auch in diesen Annalen Bd. **154**, 12 angegeben habe. Ich begnüge mich mit Anführung dieser wenigen Acetylderivate, denn Schützenberger begründet seine Prioritätsansprüche eigentlich auf die *„ihm angehörende"* Methode der Anwendung des Acetanhydrids.

Die Aetherificirung der Alkohole mittelst der Säurechloride und der Anhydride ist seit geraumer Zeit eine den Chemikern so geläufige Reaction, dafs sie gleichsam zur Charakteristik der Alkohole gehört. Wenn wir einer chemischen Verbindung die Rolle eines Alkohols zuerkennen, so wollen wir damit doch wohl nichts anderes aussagen, als dafs dieser

Körper einer Anzahl von Umsetzungen fähig sei, welche eben als charakteristisch für jene Körperklasse erkannt worden sind, und zu diesen charakteristischen Reactionen gehört auch die Bildung zusammengesetzter Aether mittelst der Säurechloride und der Anhydride; es bleibt nur übrig, in den einzelnen Fällen zu untersuchen, welche von den charakteristischen Methoden bei zu grofser Veränderlichkeit einzelner Verbindungen, oder zu grofser Stabilität anderer, mit Vortheil in Anwendung gebracht werden kann. Ich habe nie daran gedacht, dals die Darstellung von acetylirten und benzoylirten Glycosiden mittelst der gedachten Methoden irgend etwas Neues enthalte; fast alle Chemiker, welche sich mit polyvalenten Alkoholen beschäftigten, haben vorzugsweise die verschiedenen Acetylderivate zum Beweise für die Polyvalenz gewählt und es sind dabei die verschiedenartigsten Methoden zur Anwendung gekommen. Es ist also nicht recht klar, wie Schützenberger auf die von ihm angewandte Methode einen Prioritätsanspruch gründen will. Was aber seine Resultate betrifft, so erscheinen mir solche zu interessant und für eine spätere Verwerthung zu wichtig, als dafs ich es verantworten könnte, ihn von seiner Bahn auch nur im Geringsten abzulenken, und ich ziehe es daher vor, seine Prioritätsansprüche auf alle diejenigen von mir erwähnten Acetylderivate formell anzuerkennen, für welche es ihm jetzt oder in der Folge wünschenswerth erscheinen könnte. Und sollte Schützenberger mich auch wiederholt mit seinem Ostracismus bedrohen, so wird er mich hierdurch gewifs niemals abhalten können, seine Abhandlungen mit demselben Interesse zu studiren, welches die dargelegten wichtigen Resultate verdienen, ganz abgesehen von Prioritätsansprüchen, welche dem gediegenen wissenschaftlichen Inhalt dieser Abhandlungen in so fremdartiger Weise gegenüber stehen.

Florenz. Istituto superiore.

Ueber eine neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe;

von *Th. Zincke.*

Zweite Mittheilung.

(Eingelaufen den 15. November 1871.)

Benzyltoluol.

In meiner ersten Mittheilung über diese Reihe von Kohlenwasserstoffen habe ich das Anfangsglied derselben, das Benzylbenzol oder Diphenylmethan beschrieben *). Das nächste Glied der Reihe ist das um 1 CH_2 reichere Benzyltoluol, welches in derselben Weise aus Benzylchlorid und Toluol dargestellt wird, wie das Benzylbenzol aus Benzylchlorid und Benzol.

Das bei der Darstellung befolgte Verfahren und die dabei erhaltenen Resultate sind folgende : 100 Grm. Benzylchlorid und 72 Grm. Toluol wurden mit 20 bis 30 Grm. Zinkstaub am Rückflufskühler erwärmt, so lange noch Salzsäureentwickelung bemerkbar war, die Flüssigkeit dann vom Zink abgegossen und destillirt, bis die Temperatur der Dämpfe 200 bis 210° betrug. Das Destillat (Toluol und Benzylchlorid) wurde mit 100 Grm. Benzylchlorid und 65 Grm. Toluol in derselben Weise mit einer neuen Menge Zinkstaub behandelt, nach der Einwirkung unzersetztes Benzylchlorid und Toluol abdestillirt und dasselbe mit 100 Grm. Benzylchlorid und 45 Grm. Toluol gemischt einer gleichen Behandlung unterzogen. Mit dem unter 200° Siedenden der letzten Operation wurde dann nach Zusatz der eben angegebenen Quantität Benzylchlorid und Toluol nochmals in gleicher Weise verfahren. Die Gewichts-

*) Diese Annalen **159**, 367.

mengen der bei diesen vier aufeinander folgenden Operationen erhaltenen Producte — unter 200° siedende Gemenge von Toluol und Benzylchlorid, sowie höher siedende Rückstände (Kohlenwasserstoffe) — geben die folgenden Zahlen :

I. 32 Grm. bis 200°; 90 Grm. über 200°.
II. 45 Grm. bis 200°; 112 Grm. über 200°.
III. 42 Grm. bis 200°; 105 Grm. über 200°.
IV. 41 Grm. bis 200°; 108 Grm. über 200°.

Diese Zusammenstellung zeigt auf den ersten Blick, dafs das Toluol nicht indifferent geblieben ist, sondern seiner gröfseren Menge nach an der Reaction Theil genommen hat.

Sämmtliche, über 200° siedenden Theile wurden vereinigt und aus einer Retorte etwa $^2/_3$ der Flüssigkeit abdestillirt; diese enthalten alles Benzyltoluol, welches daraus durch fractionirte Destillation in reinem Zustande abgeschieden wurde. Auch hier bilden sich, ähnlich wie bei der Darstellung des Benzylbenzols, sehr hoch siedende, bis jetzt noch nicht untersuchte Kohlenwasserstoffe, und man mufs daher, da dieselben viel Benzyltoluol zurückhalten, Anfangs bis 340° und höher auffangen, um Verluste zu vermeiden.

Die Ausbeute aus 400 Grm. Benzylchlorid und 227 Grm. Toluol betrug etwa 200 Grm.

Das Benzyltoluol ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigsäure leicht löslich. Es erstarrt nicht beim Abkühlen, auch nicht bei Temperaturen von — 30°, sondern wird nur dickflüssiger. Das spec. Gewicht beträgt 0,995 bei 17,5°. Der Siedepunkt liegt bei 279 bis 280° unter dem auf 0° reducirten Druck von 761,5 MM., wobei die ganze Quecksilbersäule sich im Dampf der siedenden Flüssigkeit befand. (Unter ganz gleichen Bedingungen kochte Benzylbenzol bei 263°). *)

*) Ich kann nicht umhin, an dieser Stelle einige Bemerkungen über das Bestimmen von Siedepunkten zu machen. Die fast allgemein

Die Elementaranalyse zweier zu verschiedenen Zeiten dargestellter Producte ergab das Folgende :

übliche Methode, nur die Thermometerkugel oder ein mehr oder minder grofses Stück des Thermometers in den Dampf der siedenden Flüssigkeit zu bringen und die so angezeigte Temperatur als den Siedepunkt der Verbindung anzunehmen, kann keine zuverlässigen und was besonders wichtig ist keine vergleichbaren Resultate geben. Verschiedene Beobachter werden unter diesen Bedingungen für dieselbe Substanz gewifs oft verschiedene Siedepunkte finden. Die von Kopp vorgeschlagene Correction hilft, wenn sie sorgfältig ausgeführt und die Gröfse der Correction mitgetheilt wird, diesem Uebelstande zwar einigermafsen ab, ist aber etwas umständlich. Die sicherste Methode dürfte die sein, den Quecksilberfaden ganz in den Dampf der siedenden Flüssigkeit zu bringen und dafür Sorge zu tragen, dafs die Siedegefäfse nicht zu enge sind und die Thermometerkugel mindestens einen Zoll über die siedende Flüssigkeit zu stehen kommt. Die auf diese Weise gefundenen Siedepunkte werden jedenfalls besser zur Charakterisirung von Körpern geeignet sein, als die nach dem bisher üblichen Verfahren bestimmten, und man wird aus ihnen mit gröfserer Sicherheit Schlüsse auf Identität oder Verschiedenheit chemischer Verbindungen ziehen können.

Die gröfste Calamität bleiben natürlich immer noch die Thermometer. Das von mir anfänglich zu diesen Untersuchungen benutzte Thermometer zeigte bald eine so bedeutende Verschiebung der Fundamentalpunkte, dafs ich es nicht mehr benutzen konnte. Es hatte aufserdem, wie fast alle Thermometer, den Uebelstand, dafs, um es ganz in den Dampf hochsiedender Flüssigkeiten zu bringen, sehr hohe Siedeapparate angewandt werden mufsten. Herr Dr Geifsler in Bonn hat nun auf meine Veranlassung Thermometer construirt, die auch bei hochsiedenden Körpern ohne Unbequemlichkeit gestatten, den ganzen Quecksilberfaden in den Dampf zu bringen. Bei diesen Thermometern fehlt die Scala bis 80 oder 90°, wodurch eine bedeutende Verkürzung derselben erreicht wird; ihre Länge beträgt etwa 13 bis 16 Ctm. Die beiden festen Punkte dieser Thermometer sind der Siedepunkt des Wassers und der des Naphtalins, welchen letztern Herr Dr. Geifsler bei 760 MM. Druck zu 217° bestimmt hat. Diesen letzteren Punkt hat derselbe schon seit längerer Zeit versuchsweise bei Construirung seiner Thermometer benutzt, wodurch dieselben natürlich an Zuverlässigkeit bedeutend gewinnen müssen.

I. 0,1597 Grm. lieferten 0,541 CO_2 und 0,1094 H_2O.
II. 0,2066 Grm. lieferten 0,6981 CO_2 und 0,1459 H_2O.

	I.	II.	Berechnet für $C_{14}H_{14}$
C	92,38	92,15	92,31
H	7,61	7,84	7,69
	99,99	99,99	100,00.

Die am meisten Interesse bietende Seite dieses Kohlenwasserstoffs ist ohne Frage seine Constitution; nach dem bei dem Benzylbenzol Erörterten (diese Annalen **159**, 367) konnte eigentlich kein Zweifel über dieselbe herrschen. Die Structur des Kohlenwasserstoffs mufste in der Formel : $C_6H_5 - CH_2 - C_6H_4 - CH_3$ ihren Ausdruck finden, wobei natürlich immer noch die relative Stellung der die beiden Wasserstoffatome im Benzol ersetzenden Gruppen, Benzyl und Methyl, unentschieden bleibt. Ueber diesen Punkt kann ich nicht einmal eine Vermuthung äufsern; es ist vor der Hand unmöglich zu entscheiden, welches der noch vorhandenen 5 Wasserstoffatome aus dem Benzolkern des Toluols durch Benzyl vertreten wird. Vielleicht könnte man durch directe Synthese der Entscheidung dieser Frage etwas näher treten, also aus Benzylchlorid (Benzylbromid ist wohl vorzuziehen) und den verschiedenen Monobromtoluolen durch Einwirkung von Natrium Benzyltoluol darzustellen versuchen; doch wird einerseits die geringe Reactionsfähigkeit des Benzylchlorids und des Ortho- und Metabromtoluols gegen Natrium, andererseits die Bildung von Nebenproducten (Ditolyl, Dibenzyl) die Frage zu einer praktisch schwer lösbaren machen.

Da das Benzyltoluol, der angenommenen Formel zufolge, ein Biderivat des Benzols ist, so mufsten alle für diese Derivate geltenden Gesichtspunkte und alle bis jetzt aufgefundenen Thatsachen bei seiner Untersuchung berücksichtigt werden. In den meisten Fällen, wo es sich um Darstellung von Biderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe gehandelt hat, ist die gleichzeitige Bildung von mindestens zweien constatirt

worden, und ganz dasselbe konnte auch bei der oben erwähnten Bildungsweise des Benzyltoluols stattgefunden haben. Es war dieses um so eher zu erwarten, als nach meinen bisherigen Beobachtungen die Wasserstoffatome des Benzolkerns in dieser Beziehung völlig gleichwerthig zu sein scheinen; denn sowohl Benzol und Toluol, als auch die verschiedenen Xylole (Para- und Isoxylol) gehen, wenn auch mit verschiedener Leichtigkeit, diese Reaction ein. Sehr leicht konnten also verschieden gestellte Wasserstoffatome gleichzeitig durch Benzyl vertreten und so isomere Kohlenwasserstoffe gebildet werden.

Der geeignetste Weg, um hierüber Gewifsheit zu erlangen, war jedenfalls die Oxydation des Kohlenwasserstoffs; nach der gegebenen Structurformel durfte mit Bestimmtheit bei der Oxydation die Bildung von Säuren $C_{14}H_{12}O_2$ oder $C_{14}H_{10}O_3$ erwartet werden, welche, wenn der Kohlenwasserstoff ein Gemenge war, sich als ein Gemisch isomerer Säuren zu erkennen geben mufsten. Das Verhalten des Benzyltoluols gegenüber Oxydationsmitteln war also nicht allein ein Prüfstein seiner chemischen Individualität, sondern auch zugleich ein Kriterium der aufgestellten Formel. Aus diesen Gründen habe ich mich zunächst nur dem Studium der Oxydationsproducte meines Kohlenwasserstoffs zugewandt und kann erst später über einige andere Derivate desselben Mittheilung machen.

Die Oxydationsversuche, deren Resultate ich der besseren Uebersicht wegen hier zusammenstellen will, haben in der That die aufgeworfenen Fragen entschieden. Der auf angegebene Weise dargestellte Kohlenwasserstoff ist ein einziges chemisches Individuum, oder enthält doch eine zweite Modification nur in verschwindend kleiner Menge, doch möchte ich aus diesem Ergebnifs nicht den Schlufs ziehen, dafs unter allen Umständen ein Gleiches stattfinden wird; es ist immerhin denkbar, dafs durch kleine Nebenumstände bei

der Darstellung, welche sich der Beachtung entziehen, ein Gemenge isomerer Kohlenwasserstoffe erhalten werden kann. Die Structur des Kohlenwasserstoffs entspricht der Formel $C_6H_5 - CH_2 - C_6H_4 - CH_3$; bei der Oxydation mit einem Gemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure wird neben einer kleinen Menge eines Körpers von der Formel $C_{14}H_{12}O$, welcher als Methylbenzophenon $= C_6H_5 - CO - C_6H_4 - CH_3$ angesehen werden mufs, eine Säure von der Formel $C_6H_5 - CO - C_6H_4 - CO_2H$ gebildet; bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure als Oxydationsmittel erhält man neben der eben erwähnten Säure und anderen nicht näher untersuchten Producten eine Säure, welche nach der Formel $C_6H_5 - CH_2 - C_6H_4 - CO_2H$ zusammengesetzt ist. Erstere Säure, welche ich als Benzoylbenzoësäure bezeichne, ist der Formel nach eine Monocarbonsäure des Benzophenons. Ihr Verhalten entspricht dem vollkommen; durch Anlagerung von Wasserstoff geht sie in die entsprechende Ketonalkoholsäure, in $C_6H_5 - CH.OH - C_6H_4 - CO_2H$ über, für welche ich den Namen Benzhydrylbenzoësäure wähle. Diese letztere Säure tauscht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure das HO gegen Wasserstoff aus und geht in die Säure $C_6H_5 - CH_2 - C_6H_4 - CO_2H$, in Benzylbenzoësäure über, welche identisch mit der aus dem Benzyltoluol durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure erhaltenen ist und die als Monocarbonsäure des Benzylbenzols angesehen werden mufs.

Benzoylbenzoësäure, $C_{14}H_{10}O_3$.

Zur Darstellung dieser Säure wird Benzyltoluol in Mengen von 10 Grm. mit einem Gemisch von 60 Grm. Kaliumbichromat, 90 Grm. Schwefelsäure und 270 Grm. Wasser 2 bis 3 Tage am umgekehrten Kühler erhitzt. Hierbei entsteht unter geringer Kohlensäureentwickelung ein eigenthümlicher, schmutzig grüner oder grauer Körper, der die entstandene Säure in

Verbindung mit Chromoxyd enthält. Merkwürdigerweise wird diese Verbindung nicht durch Erhitzen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron zersetzt, sie erweicht oder schmilzt, giebt aber keine Säure ab. Sehr leicht gelingt dagegen die Zersetzung mit caustischen Alkalien; es scheidet sich schön grünes Chromoxyd ab und ein Oel schwimmt auf der Flüssigkeit, welche die Säure an Natron gebunden enthält. Dieses Verhalten liefs mich Anfangs vermuthen, der Kohlenwasserstoff sei zu einem zusammengesetzten Aether oxydirt, der durch kohlensaure Alkalien natürlich nur schwer zersetzt werden konnte. Das Chromoxyd wäre in diesem Falle beigemengt gewesen. Bei der näheren Untersuchung stellte sich jedoch heraus, dafs kein derartiger Aether entstanden war; als das Oxydationsproduct mit Alkohol gekocht wurde, gab es an diesen nur dasselbe Oel ab, welches das schon erwähnte Methylbenzophenon war, während das Ungelöste gegen kohlensaure und caustische Alkalien noch das gleiche Verhalten zeigte. Es mufste also wohl eine Verbindung von Säure mit Chromoxyd entstanden sein, dem sich das Methylbenzophenon beigemengt hatte.

Zur Gewinnung der Säure digerirt man das Oxydationsproduct mit verdünnter Kali- oder Natronlauge auf dem Wasserbade, bis alle Stücke zu fein vertheiltem Chromoxyd zergangen sind, filtrirt, wäscht gut aus und versetzt die natronhaltige Flüssigkeit mit Salzsäure. Hierdurch wird die Benzoylbenzoësäure als dicker aufgequollener Niederschlag gefällt; sie ist nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser nahezu rein. Um sie völlig rein zu erhalten, krystallisirt man die gefällte Säure einige Mal aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser um, oder stellt das Barytsalz dar und zersetzt dieses durch eine stärkere Säure.

Die Benzoylbenzoësäure bildet, in der Kälte aus den Lösungen ihrer Salze abgeschieden, nach dem Trocknen ein

lockeres weifses Pulver, aus heifser Lösung gefällt werden kleine seideglänzende Nadeln erhalten. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich, etwas leichter in heifsem, beim Erkalten einer solchen Lösung krystallisirt sie in schönen glänzenden Blättchen. Leicht löslich ist sie in Aether, Alkohol oder Eisessig, schwerer in Benzol, Toluol, Chloroform und verdünnter Essigsäure. Aus heifsem verdünntem Alkohol, Chloroform oder Toluol scheidet sie sich beim Erkalten in dünnen atlasglänzenden Blättchen ab; aus heifser verdünnter Essigsäure krystallisirt sie in langen dünnen Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Benzoylbenzoësäure ohne Färbung auf; sie schmilzt bei 194° (uncorrigirt), erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In stärkerer Hitze sublimirt sie in breiten glänzenden, oft verästelten Blättchen, welche grofse Aehnlichkeit mit sublimirter Benzoësäure haben.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

I. 0,1885 Grm. durch Fällen aus dem Barytsalz erhaltener Säure gaben 0,5105 CO_2 und 0,0769 H_2O.

II. 0,1848 Grm. derselben Säure, zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, lieferten 0,5035 CO_2 und 0,0749 H_2O.

	I.	II.	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3$
C	73,86	74,3	74,33
H	4,53	4,5	4,42

Die Salze der Benzoylbenzoësäure krystallisiren fast alle gut; genauer untersucht wurden nur das Baryum-, Calcium- und Silbersalz.

Das *Baryumsalz*, $Ba(C_{14}H_9O_3)_2 + 2H_2O$, erhält man am besten durch Lösen der Säure in verdünntem Barytwasser und Ausfällen des Barytüberschusses mit Kohlensäure. Beim Erkalten einer heifsen, nahezu gesättigten Lösung krystallisirt es in baum- oder büschelförmig gruppirten Nadeln oder Blättchen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten, welches sie bei 150 bis 160° verlieren. Läfst man die heifse Lösung nicht erkalten, sondern kocht sie ein, so scheiden sich glänzende

Blättchen eines wasserfreien Salzes aus. Das Barytsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heifsem; absoluter Alkohol löst es nicht, verdünnter in geringer Menge.

0,8160 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz verloren bei 160° 0,0468 = 5,73 pC.

0,7530 Grm. bei 160° getrocknetes Salz gaben 0,2976 schwefelsauren Baryt.

	Gefunden	Berechnet für $Ba(C_{14}H_9O_3)_2 + 2H_2O$
H_2O	5,73	5,77
		Berechnet für $Ba(C_{14}H_9O_3)_2$
Ba	23,24	23,34.

Das *Calciumsalz,* $Ca(C_{14}H_9O_3)_2 + 2H_2O$, gleicht im Ansehen dem Baryumsalze und wird in ähnlicher Weise dargestellt; es krystallisirt in weifsen glänzenden Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser, welche es bei 150 bis 160° verliert. In Wasser ist es leichter löslich als das Baryumsalz.

0,5164 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz verloren bei 150 bis 160° 0,0342 = 6,62 pC.

0,4822 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,055 CaO.

	Gefunden	Berechnet für $Ca(C_{14}H_9O_3)_2 + 2H_2O$
H_2O	6,62	6,84
		Berechnet für $Ca(C_{14}H_9O_3)_2$
Ca	8,17	8,16.

Das *Silbersalz,* $Ag . C_{14}H_9O_3$, wurde durch Fällen einer Calciumsalzlösung mit Silbernitrat dargestellt. Es bildet ein weifses amorphes Pulver, löst sich nur sehr wenig in siedendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in kleinen Nadeln ab. Gegen Licht und Wärme ist es wenig empfindlich.

Eine Elementaranalyse ergab folgende Ziffern :

0,3414 Grm. gaben 0,6322 CO_2 und 0,0894 H_2O. Das im Schiffchen gebliebene Silber wog 0,1108 Grm.

	Gefunden	Berechnet
C	50,5	50,45
H	2,91	2,7
Ag	32,45	32,43.

Die Constitution der Benzoylbenzoësäure wird durch die Formel $C_6H_5 - CO - C_6H_4 - CO_2H$ ausgedrückt. Diese For-

mel wird nicht allein durch die Oxydation des Benzylbenzols zu Benzophenon mehr als wahrscheinlich gemacht, sie wird auch durch das Verhalten der Säure selbst aufser Zweifel gesetzt. Das dritte Sauerstoffatom mufs mit dem zwischen den beiden Benzolresten stehenden Kohlenstoffatom verbunden sein, alle anderen noch denkbaren Formeln sind unzulässig. Die Gruppe CO hat hier dieselbe Stellung wie im Benzophenon und scheint dieselbe durch den Eintritt der Carboxylgruppe in das eine Phenyl Nichts von ihren charakteristischen Eigenschaften verloren zu haben. Unter geeigneten Bedingungen nimmt sie 2 H auf und geht in die Gruppe CH . OH über, wodurch die Säure in eine Ketonalkoholsäure, in die Benzhydrylbenzoësäure verwandelt wird.

Benzhydrylbenzoësäure, $C_{14}H_{12}O_3$.

Die Darstellung dieser Säure aus der Benzoylbenzoësäure durch Addition von Wasserstoff ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Von allen Wasserstoffquellen, welche ich versucht habe, hat mir nur eine, nämlich Zink und Salzsäure, günstige Resultate ergeben; doch auch hier müssen zum Gelingen gewisse Bedingungen eingehalten werden, welche ich noch nicht mit völliger Sicherheit habe feststellen können. Der Grund dieser Schwierigkeiten ist wohl in der Schwerlöslichkeit der Säure zu suchen; ich habe deshalb Mischungen von Alkohol und Wasser angewandt, die Benzoylbenzoësäure und eine Quantität Zink zugefügt, die Mischung auf dem Sandbade erwärmt und von Zeit zu Zeit mit etwas concentrirter Salzsäure versetzt. Schwefelsäure, welche ich zu einem Versuche verwandte, gab kein so günstiges Resultat, eben so wenig Natriumamalgam in saurer oder alkalischer Lösung. Hat die Wasserstoffaddition einmal begonnen, so wird alle Benzoylbenzoësäure in die Hydrylsäure umgewandelt und keine irgend erhebliche Menge der ersteren läfst sich nach vollendeter

Einwirkung nachweisen. Gegen Ende der Operation scheidet sich in der Regel eine Menge basisches Zinksalz ab; man verdünnt dann mit Wasser, filtrirt und fällt im Filtrat die entstandene Säure durch Salzsäure aus. Das entstandene basische Zinksalz war immer frei von organischen Säuren. Die ausgeschiedene Säure mufs dann noch zur völligen Reinigung ein- oder zweimal aus heifsem Wasser umkrystallisirt werden.

Die Benzhydrylbenzoësäure krystallisirt beim Erkalten einer heifsen wässerigen Lösung in büschelig vereinigten Nadeln, welche bei stärkerer Vergröfserung als breite gezackte Blättchen erscheinen. Wird die Lösung eines ihrer Salze durch eine stärkere Säure zersetzt, so scheidet sie sich Anfangs milchig aus, bald bilden sich aber kleine verwachsene Nadeln.

Die Benzhydrylbenzoësäure weicht in vielen Eigenschaften bedeutend von der entsprechenden Ketonsäure ab. In Wasser, besonders in heifsem, löst sie sich in nicht unbedeutender Menge; in Alkohol und in Aether ist sie leicht, in Chloroform und in Toluol schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 164 bis 165° (uncorrig.), die geschmolzene Säure erstarrt wieder krystallinisch. Sie erträgt eine Temperatur von 200° ohne Veränderung, ist jedoch nicht unzersetzt flüchtig; auch bei der gröfsten Vorsicht läfst sie sich nicht sublimiren, es hinterbleibt hierbei immer ein rothes sprödes Harz, während ein farbloses Oel sich verflüchtigt. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen nimmt die Benzhydrylbenzoësäure sofort eine orangerothe oder gelbrothe Färbe an und löst sich dann mit dieser Farbe in der Säure auf. Die Färbung ist jedoch nicht sehr beständig, schon nach einigen Stunden trübt sich die Lösung und wird mifsfarbig.

Beim Erhitzen mit der erwähnten Oxydationsmischung geht die Benzhydrylbenzoësäure wieder in die ursprüngliche

Säure, in Benzoylbenzoësäure zurück. Letztere wurde durch ihren Schmelzpunkt und ihre Sublimirbarkeit nachgewiesen.

Die Analyse der Benzhydrylbenzoësäure ergab :

0,203 Grm. lieferten 0,5473 CO_2 und 0,097 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3$
C	73,55	73,68
H	5,31	5,27.

Die Salze der Benzhydrylbenzoësäure sind bei weitem löslicher wie die der Benzoylbenzoësäure, krystallisiren aber ebenfalls gut. Dargestellt wurden das Baryum-, Calcium- und Silbersalz.

Das *Baryumsalz*, $Ba(C_{14}H_{11}O_3)_2$, dargestellt durch Lösen der Säure in Barytwasser und Fällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure, krystallisirt beim langsamen Verdampfen der wässerigen Lösung in langen harten, sternartig gruppirten Nadeln. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

0,6016 Grm. bei 130° getrocknetes Salz gaben 0,2336 schwefelsauren Baryt.

	Gefunden	Berechnet für $Ba(C_{14}H_{11}O_3)_2$
Ba	22,83	23,18.

Das *Calciumsalz*, $Ca(C_{14}H_{11}O_3)_2 + 5H_2O$, durch Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit Kalkspathpulver dargestellt, krystallisirt beim Erkalten einer heifsen concentrirten Lösung in wawellitartigen weifsen Nadeln; es verliert bei 160° alles Krystallwasser, verwittert aber schon etwas über Schwefelsäure.

0,4826 Grm. Salz, 48 Stunden über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 160° 0,0694 = 14,38 pC.

0,412 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,0481 CaO.

	Gefunden	Berechnet für $Ca(C_{14}H_{11}O_3)_2 + 5H_2O$
H_2O	14,38	15,4
		Berechnet für $Ca(C_{14}H_{11}O_3)_2$
Ca	8,34	8,1.

Das *Silbersalz*, $Ag(C_{14}H_{11}O_3)$, erhalten durch Fällen der Kalksalzlösung mit Silbernitrat, bildet einen weifsen Niederschlag, der sich in sehr vielem heifsem Wasser löst. Am

Licht oder beim Erhitzen auf 100° färbt es sich röthlich, beim Kochen mit Wasser wird es wenig verändert.

Eine Verbrennung ergab:

0,4038 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,737 CO_2 und 0,122 H_2O. Das rückständige Silber wog 0,1314 Grm.

	Gefunden	Berechnet für $Ag(C_{14}H_{11}O_3)$
C	49,77	50,15
H	3,35	3,28
Ag	32,54	32,26.

Die Structur der Benzhydrylbenzoësäure ergiebt sich aus ihrer Bildung, sie ist nach der Formel $C_6H_5 - CH.OH - C_6H_4 - CO_2H$ zusammengesetzt. Das in ihr enthaltene Hydroxyl entspricht dem des Benzhydrols; beim Erhitzen der Säure mit wässeriger Jodwasserstoffsäure wird es durch Wasserstoff ersetzt und so eine neue Säure, die Benzylbenzoësäure, gebildet.

Benzylbenzoësäure, $C_{14}H_{12}O_2$.

Die Benzylbenzoësäure ist das Reductionsproduct der Benzhydrylbenzoësäure und läfst sich mit Leichtigkeit daraus darstellen. Man schliefst letztere Säure mit einem Ueberschufs von Jodwasserstoffsäure (127° Siedepunkt) in ein Glasrohr ein und erhitzt während einiger Stunden auf 160°. Die Reaction geht ohne Nebenproducte vor sich; beim Oeffnen der Röhre entweicht kein Gas. Man verdünnt den Inhalt derselben mit Wasser, filtrirt die entstandene Säure, welche theils in Blättchen krystallisirt ist, theils im geschmolzenen Zustande sich findet, ab, löst sie in kohlensaurem Natron und fällt sie aus dieser Lösung durch Salzsäure.

Nach dem Trocknen bildet die in der Kälte gefällte Säure ein weifses lockeres Pulver; in kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leichter in heifsem, aus welchem sie beim Erkalten in mikroscopischen Nadeln krystallisirt. Leicht löslich ist sie in Alkohol, Aether und Chloroform. Zum Umkrystallisiren

eignet sich am besten verdünnter Alkohol; man erhält die Säure aus einer derartigen heifsen Lösung in nachenförmigen Blättchen oder Nadeln von schönem Atlasglanze. Der Schmelzpunkt liegt bei 154 bis 155° (uncorrigirt); in höherer Temperatur sublimirt sie und giebt ein aus breiten glänzenden Nadeln bestehendes Sublimat, welches dem der Benzoylbenzoësäure gleicht. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die reine Säure ohne Färbung, unreine Säure giebt meistens eine grünliche Lösung. Beim Erhitzen mit dem Gemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure entsteht Benzoylbenzoësäure, die an ihren Eigenschaften erkannt wurde.

Die Analyse der Benzylbenzoësäure gab folgende Zahlen:

0,1927 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,5595 CO_2 und 0,1015 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2$
C	79,19	79,24
H	5,85	5,66.

Die Benzylbenzoësäure läfst sich auch, wie ich schon oben bemerkte, direct aus dem Benzyltoluol durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure darstellen. Das befolgte Verfahren war das folgende: 10 Grm. Benzyltoluol wurden mit 100 Grm. gewöhnlicher Salpetersäure, welche mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt war, drei Tage am Rückflufskühler gekocht, die entstandene Säure und das noch vorhandene Oel abfiltrirt, mit kohlensaurem Natron behandelt und die erhaltene alkalische Lösung einige Mal mit Aether ausgeschüttelt, um Nitroproducte des Kohlenwasserstoffs, harzartige Stoffe und dgl. zu entfernen. Die vom Aether befreite Flüssigkeit wurde dann mit Salzsäure gefällt, die ausgeschiedene Säure mit Zinn und Salzsäure gekocht, abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, von Neuem in kohlensaurem Natron gelöst und durch Salzsäure gefällt. Die so erhaltene Säure besteht aus einem Gemenge von Benzoylbenzoësäure und Benzylbenzoësäure, welche man mit Hülfe der Barytsalze trennen kann, indem der benzoyl-

benzoësaure Baryt viel schwerer löslich ist und zuerst krystallisirt. Die Ausbeute an Säure ist eine geringe und es ist daher die vorhin beschriebene Darstellungsmethode derselben aus Benzhydrylbenzoësäure durch Reduction mit Jodwasserstoff vorzuziehen.

Die Salze der Benzylbenzoësäure besitzen merkwürdigerweise nicht die guten Eigenschaften, welche die der Benzoyl- und Benzhydrylbenzoësäure auszeichnen; sie krystallisiren nicht, sondern scheiden sich in Körnern oder Krusten aus. Nur einmal erhielt ich gelegentlich der Darstellung der Säure aus Benzyltoluol durch Oxydation mit Salpetersäure ein in Blättchen krystallisirendes wasserhaltiges Baryumsalz, konnte dasselbe aber später nicht wieder darstellen.

Das *Baryumsalz*, $Ba(C_{14}H_{11}O_2)_2$, scheidet sich beim Erkalten einer heifsen gesättigten Lösung oder beim langsamen Verdampfen derselben in Körnern oder Krusten ab, welche nach dem Trocknen ein lockeres weifses Pulver bilden. In heifsem Wasser ist es ziemlich löslich, schwieriger in kaltem Wasser und in verdünntem Alkohol.

0,5283 Grm. bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,2196 schwefelsauren Baryt.

	Gefunden	Berechnet für $Ba(C_{14}H_{11}O_2)_2$
Ba	24,4	24,51.

Das vorhin erwähnte, in kleinen glänzenden Blättchen erhaltene wasserhaltige Baryumsalz gab bei der Analyse folgende Resultate :

0,3882 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 160° 0,0237.

0,363 Grm. bei 160° getrocknet gaben 0,15 schwefelsauren Baryt.

	Gefunden	Berechnet für $Ba(C_{14}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$
H_2O	6,1	6,05
Ba	24,3.	

Das *Calciumsalz*, $Ca(C_{14}H_{11}O_2)_2$, gleicht dem Barytsalz, es scheidet sich in ähnlicher Weise aus seinen Lösungen ab, doch sind die Körner und Krusten krystallinischer. In Wasser ist es leichter löslich, als das Baryumsalz.

0,2768 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,0334 CaO.

	Gefunden	Berechnet für $Ca(C_{14}H_{11}O_2)_2$
Ca	8,62	8,66.

Wird es mit etwas Natronkalk gemicht der trockenen Destillation unterworfen, so geht Benzylbenzol über, welches sich leicht in reinem Zustande erhalten liefs und in seinen Eigenschaften völlig mit dem auf anderem Wege dargestellten übereinstimmte.

Das *Silbersalz,* $Ag(C_{14}H_{11}O_2)$, bildet einen weifsen, sich leicht röthlich färbenden Niederschlag; in Wasser, auch in heifsem, ist es fast unlöslich.

0,2271 Grm. gaben 0,0776 Silber = 34,17 pC.

Die obige Formel verlangt 33,85 pC.

Die Constitution der Benzylbenzoësäure ergiebt sich von selbst aus den für die Benzoyl- und Benzhydrylbenzoësäure mitgetheilten Formeln, sie wird durch die Formel: $C_6H_5 - CH_2 - C_6H_4 - CO_2H$ ausgedrückt.

Methylbenzophenon, $C_{14}H_{12}O$.

Das Methylbenzophenon bildet sich neben der Benzoylbenzoësäure bei der Oxydation des Benzyltoluols mit einer Mischung von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure. Die Bildung desselben ist leicht verständlich; das Benzyltoluol verhält sich genau wie das Benzylbenzol, die beiden Wasserstoffatome im CH_2 werden durch Sauerstoff ersetzt, und man erhält die Verbindung $C_6H_5 - CO - C_6H_4 - CH_3$, also ein Benzophenon, welches an Stelle von 1 Wasserstoff Methyl enthält. Es gelingt jedoch nicht, gröfsere Mengen desselben darzustellen, da die Einwirkung des Oxydationsmittels sich nicht auf die Umwandlung des CH_2 in CO beschränkt, sondern auch auf das CH_3 erstreckt und dieses dadurch in CO_2H übergeführt wird. Wirkt die Oxydationsmischung nur kurze Zeit ein, so erhält man zwar gröfsere Mengen von Methylbenzophenon,

aber gemengt mit unoxydirtem Kohlenwasserstoff, von dem es nur schwer völlig zu trennen ist. Am Geeignetsten zur Reindarstellung der Verbindung ist es, die Oxydation längere Zeit fortzusetzen, dann das Product durch Ausziehen mit Natronlauge von der Benzoylbenzoësäure zu befreien, das rückständige Chromoxyd, welches das Methylbenzophenon beigemengt enthält, in Salzsäure zu lösen und diese Lösung mit Aether auszuschütteln. Die ätherische Lösung wird mit Chlorcalcium entwässert, der Aether verdunstet und das zurückbleibende Oel fractionirt.

Das Methylbenzophenon bildet ein farbloses, schwach aromatisch riechendes Oel. Der Geruch tritt beim Erwärmen stärker hervor. Es ist schwerer als Wasser, darin unlöslich, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Der Siedepunkt liegt bei 307 bis 312°. Es erstarrt nicht in niederer Temperatur, sondern wird nur dickflüssiger. Mit der Chromsäuremischung erhitzt geht es in Benzoylbenzoësäure über. Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht verwandelt es in Nitroproducte. Diese sind in Alkohol unlöslich, in heifsem Toluol löslich und krystallisiren daraus beim Erkalten in gut ausgebildeten Krystallen. Letztere waren aber trotz mehrfachen Umkrystallisirens Gemenge und zeigten keinen constanten Schmelzpunkt, so dafs ich auf die Darstellung eines das Methylbenzophenon gut charakterisirenden Derivats verzichten mufste.

Die Analyse des Methylbenzophenons ergab :

I. 0,2275 Grm., durch fractionirte Destillation von unoxydirtem Kohlenwasserstoff getrennt, gaben 0,717 CO_2 und 0,1296 H_2O.

II. 0,1885 Grm. durch längere Oxydation gereinigt, gaben 0,5904 CO_2 und 0,1082 H_2O.

	Gefunden		
	I.	II.	Berechnet für $C_{14}H_{12}O$
C	85,95	85,42	85,71
H	6,34	6,37	6,12.

Die Bildung dieses Ketons zeigt sofort, dafs bei der Oxydation des Benzyltoluols mit Chromsäuremischung keine Benzylbenzoësäure erhalten werden kann; denn augenscheinlich wird hier zuerst die an Wasserstoff ärmere Fettgruppe, also das CH_2, oxydirt und erst dann die wasserstoffreichere. Es scheint in dieser Beziehung, wenigstens bei Anwendung von Chromsäure oder von Kaliumbichromat und Schwefelsäure als Oxydationsmittel, eine allgemeine Gesetzmäfsigkeit unter den Fettkörpern zu herrschen, da auch von anderen Chemikern schon ähnliche Beobachtungen gemacht worden sind.

Die merkwürdige Uebereinstimmung, welche die vorhin beschriebene Benzhydrylbenzoësäure mit der isomeren Benzilsäure, besonders in ihrem Verhalten gegen Schwefelsäure und beim Erhitzen zeigt, sowie der Umstand, dafs das Baryumsalz der von Jena*) aus der Benzilsäure durch Reduction mit Jodwasserstoff dargestellten Diphenylessigsäure bei der trockenen Destillation denselben Kohlenwassersoff liefert, welchen ich aus dem Calciumsalz der isomeren Benzylbenzoësäure durch gleiche Behandlung erhielt, haben mich veranlafst, die Benzilsäure und die Diphenylessigsäure mit in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen. Die hierbei zu Grunde liegende Idee war nicht der Gedanke an eine Identität der betreffenden Säuren, denn diese war nach Jena's Untersuchungen nicht zu erwarten; es war vielmehr die Ansicht, die Benzilsäure und ihr Reductionsproduct ständen in naher Beziehung zur Benzhydryl- und Benzylbenzoësäure, beide seien ebenfalls Derivate eines Benzyltoluols und ihre Verschiedenheit von den eben erwähnten Säuren werde nur durch die relative Stellung der Gruppen im Benzolkern bedingt.

---

*) Diese Annalen **155**, 86.

Was nun zunächst die Darstellung der Benzilsäure anbelangt, so habe ich keine so günstigen Resultate erzielen können, wie Jena. Auch bei dem vorsichtigsten Arbeiten erhielt ich grofse Mengen des Nebenproductes, welches nach Jena der Formel $C_{14}H_{12}O_2$ entsprechen soll, und die Ausbeute an Benzilsäure war immer eine geringe. Die von mir beobachteten Eigenschaften der Benzilsäure stimmen im Wesentlichen mit den von Jena gemachten Angaben überein. Der Schmelzpunkt liegt bei 150° (uncorrigirt), doch färbt sich die Säure noch nicht bei 110° röthlich, wie Jena angiebt, sondern schmilzt zu einem farblosen Oel, welches nicht wieder krystallinisch erstarrt und erst bei 170 bis 180° eine tiefrothe Farbe annimmt. Die Färbung, welche die Benzilsäure concentrirter Schwefelsäure ertheilt, ist nicht orange oder gelbroth, wie bei der Benzhydrylbenzoësäure, sondern schön purpurroth und hält sich lange Zeit unverändert. Das Baryumsalz der Benzilsäure krystallisirt beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung in zusammengehäuften, wenig charakteristischen Krystallen, die nach dem Trocknen einen schönen Fettglanz besitzen; sie schmelzen beim Erhitzen unter Wasser.

Sehr leicht gelingt die Reduction der Benzilsäure zu Diphenylessigsäure, und auch für diese Säure stimmen meine Beobachtungen mit denen Jena's überein.

Bei Beurtheilung der Constitution der Benzilsäure und Diphenylessigsäure fällt am meisten das Verhalten dieser beiden Säuren gegen Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure in's Gewicht. Beide gehen, wie Jena zuerst fand und ich bestätigen kann, bei der Oxydation in Benzophenon über, die Benzilsäure sogar mit ausnehmender Leichtigkeit. Die Benzhydryl- und die Benzylbenzoësäure liefern dagegen bei gleicher Behandlung eine Ketonsäure, die Benzoylbenzoësäure, und eine derartige Säure sollten auch Benzilsäure und Diphenylessigsäure liefern, wenn meine vorhin ausgesprochene

Vermuthung die richtige wäre. Alle Versuche, die ich zur Darstellung einer Säure von der Formel $C_{14}H_{10}O_3$ aus der Benzilsäure oder Diphenylessigsäure bis jetzt unternommen habe, sind jedoch fehlgeschlagen, und sprechen diese negativen Resultate einigermafsen für die von Städeler aufgestellte, jetzt auch von Limpricht und Schwanert adoptirte Formel $C(C_6H_5)_2OH.CO_2H$, welche die Bildung einer Ketonsäure bei der Oxydation nicht zuläfst. Immerhin ist es aber noch möglich, dafs die Stellung des Carboxyls in diesen Säuren eine derartige ist, dafs das Molecul, sobald die Gruppen CH.OH und CH_2 in CO übergehen, in Benzophenon und Kohlensäure zerfallen mufs. Ich neige mich mehr dieser Ansicht zu, deren Richtigkeit allerdings durch weitere Versuche zu beweisen wäre. Die Bildung von Benzylbenzol bei der Destillation von diphenylessigsaurem Baryt und benzylbenzoësaurem Kalk kann zur Entscheidung der Structurfrage Nichts beitragen; denn sowohl Diphenylessigsäure als auch Benzylbenzoësäure leiten sich, gleichgültig welcher Formel der Vorzug gegeben wird, von dem Benzylbenzol ab. Nach der Städeler'schen Formel tritt das Carboxyl an die Stelle eines Wasserstoffs im CH_2, nach meiner Vermuthung dagegen ersetzt es einen Wasserstoff in Einem der Phenyle.

Ich habe oben erwähnt, dafs bei der Oxydation des Benzyltoluols die Bildung von Kohlensäure beobachtet wurde. Es war somit anzunehmen, dafs ein Theil des Kohlenwasserstoffs weiter oxydirt werde und in einfachere Verbindungen übergehe. Die Constitution des Benzyltoluols liefs ein derartiges Weiterzerfallen sehr wahrscheinlich erscheinen, der Uebergang des CH_2 in CO bei der Oxydation mufste ein Zerfallen des Moleculs an dieser Stelle begünstigen, wobei

natürlich die Gruppe $C_6H_5 - CO$ die Bildung von Benzoësäure erwarten liefs, während der Rest $C_6H_4 - CH_3$ oder $C_6H_4 - CO_2H$ aller Wahrscheinlichkeit nach nur einfachere Verbindungen liefern konnte.

Um hierüber Gewifsheit zu haben, wurde die bei der Oxydation erhaltene chromoxydhaltige Flüssigkeit, sowie die Mutterlauge, aus welcher durch Salzsäure Benzoylbenzoësäure abgeschieden war, im Dampfstrom destillirt und so eine sauer reagirende Flüssigkeit erhalten. Die Destillation wurde fortgesetzt, so lange die übergehende Flüssigkeit noch eine deutlich saure Reaction zeigte, dann erkalten gelassen und der Rückstand wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliefs nach dem Abdestilliren aufser etwas harzigem Product keinen Rückstand, es war somit alle etwa vorhandene Säure in das wässerige Destillat übergegangen. Dieses wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt, auf ein kleines Volum eingedampft und mit Schwefelsäure angesäuert; es schied sich eine grofse Menge einer Säure ab, welche durch ihre Eigenschaften sich als Benzoësäure zu erkennen gab, zugleich trat aber auch der Geruch nach Essigsäure deutlich hervor. Die Benzoësäure wurde abfiltrirt und die saure Flüssigkeit, um sie ganz von Benzoësäure zu befreien, unter partieller Sättigung mehrmals der Destillation unterworfen. Es gelang jedoch nicht, auf diese Weise ein benzoësäurefreies Destillat zu erhalten, und mufste daher, um vorhandene Fettsäuren nachweisen zu können, ein anderer Weg eingeschlagen werden. Von den letzteren Säuren konnte eigentlich nur Essigsäure in Betracht kommen, die Anwesenheit höherer Fettsäuren war wenigstens sehr unwahrscheinlich. Die saure Flüssigkeit wurde mit Bleioxyd versetzt, eine kurze Zeit unter häufigem Umschütteln damit in Berührung gelassen, dann abfiltrirt und Kohlensäure eingeleitet. Es schied sich kohlensaures Blei aus und

die Flüssigkeit nahm eine stark saure Reaction an; nach dem Filtriren wurde sie mit Kali neutralisirt, etwas eingedampft und mit Silbernitrat gefällt. Der Niederschlag besafs ganz das Aussehen von essigsaurem Silber und krystallisirte aus heifsem Wasser in den für diese Verbindung charakteristischen breiten flachen Nadeln, der Silbergehalt des Salzes betrug 64,47 pC., während sich für essigsaures Silber 64,6 pC. berechnet.

Das von der essigsäurehaltigen Flüssigkeit abfiltrirte Bleioxyd wurde mit kohlensaurem Natron einige Zeit gekocht, um etwa darin vorhandene Säuren an Natron zu binden. Die abfiltrirte Natronlösung enthielt jedoch aufser etwas Benzoësäure keine nachweisbaren Mengen anderer Säuren.

Die Oxydation des Benzyltoluols verläuft also wirklich in der Weise, wie es die Structurformel voraussehen läfst. Der Kohlenwasserstoff wird zuerst zu einem Keton oxydirt, welches dann zum gröfsten Theil bei fortgesetzter Oxydation in die entsprechende Ketonsäure übergeht, während ein kleinerer Theil weiter zerfällt, indem sich das Molecul so spaltet, dafs die Gruppe $C_6H_5 - CO$ Benzoësäure giebt, der Rest $C_6H_4 - CH_3$ aber zu Wasser, Kohlensäure und Essigsäure oxydirt wird.

Bonn, im October 1871.

Meine Schlufsuntersuchungen über die Abietinsäure;

von Prof. *Rich. Maly.*

(Eingelaufen am 13. November 1871.)

Nach der kurzen Mittheilung Strecker's *) habe ich, obwohl letzterer keine weiteren Versuche über obigen Gegenstand angestellt hat, eine lange Reihe sorgfältiger Analysen unternommen, um die Abwehr meinerseits belegreicher führen zu können. Mit diesen Versuchen, welche ich im Sommer 1869 angestellt habe und die ich im Folgenden mittheile, schliefse ich meine Arbeit ab. Sie werden genügen, zu zeigen, dafs ich Recht hatte, eine Säure $C_{20}H_{30}O_2$ (Sylvinsäure) *nicht* als die Hauptmasse des krystallisirenden Theils vom Colophonium anzusehen.

Zur Orientirung sei hier erwähnt, dafs mehrere ältere Chemiker im Colophonium eine Säure $C_{20}H_{30}O_2$ (Sylvinsäure) annahmen, dafs mir aber die Zusammensetzung weit besser auf $C_{44}H_{64}O_5$ stimmte, sowohl für die Säure selbst, als auch für viele Salze und einige andere Derivate. Diese Säure habe ich als Abietinsäure bezeichnet. Auf Grund einer Untersuchung des französischen Gallipot von J. Duvernoy **), welcher in diesem vom gewöhnlichen Colophonium aber ganz verschiedenen Materiale eine Säure $C_{20}H_{30}O_2$ zu finden angab, meinte Strecker, die Chemie dieser Harzsäuren vereinfachen zu können.

Nichts desto weniger ist im Colophonium eine Säure von anderer Zusammensetzung und höherem Molecul als $C_{20}H_{30}O_2$,

*) Diese Annalen 130, 131.

**) Daselbst 118, 143.

wie ich diefs schon in meiner ersten Abhandlung im Jahre 1862 angegeben habe, enthalten, und diese macht bestimmt die Hauptmasse aus. Aufserdem ist aber darin in kleiner Menge noch eine zweite Säure von anderer Elementarzusammensetzung und anderem Schmelzpunkte enthalten, wie ich in letzterer Zeit gefunden habe, so dafs die Chemie dieser Harze nicht, wie Strecker meint, einfacher, sondern im Gegentheil weit complicirter sich gestaltet, als bisher angenommen war.

Eine Verschiedenheit der Krystallisationen aus Colophonium zeigt diefs. Ich mufs deshalb noch einmal auf die Verarbeitung des Materials zurückkommen, wobei man zweckmäfsig so verfährt. Das helle grobgestofsene Colophonium wird ein paar Tage lang unter Umrühren mit schwachem Weingeist digerirt, der Alkohol vom krystallinisch und fast weifs gewordenen Brei abgegossen und dieser in der Presse ausgepreſst. Ist der Rückstand nicht weifs, so kann diefs durch neues Anrühren und zweites Abpressen sicher erreicht werden.

Man löst nun eine gröfsere Quantität des Preſskuchens in stärkerem heifsem Weingeist und läfst bei gewöhnlicher Temperatur oder im Keller einige Zeit stehen. Man bekommt eine weifse Krystallkruste, die sich langsam vermehrt und die als Krystallisation I im Folgenden bezeichnet wird. Die Mutterlauge davon in Eis gestellt erstarrt in der Regel bald zu einem Brei lockerer weifser Blättchen, Krystallisation II. Sie macht die Hauptmasse aus und entspricht der Abietinsäure.

Diese beiden Krystallisationen sind wenigstens in Bezug auf Schmelzpunkt und Zusammensetzung der Salze etwas verschieden, wenngleich sonst in den meisten Eigenschaften ungemein ähnlich. Gerade diese kleinen Verschiedenheiten machen die Aufklärung hier vorzüglich schwierig, und so

weit mich neue Verbrennungen belehren, finde ich, dafs diese erste Krystallisation, namentlich wenn sie recht klein ausfällt, sich in der Zusammensetzung sehr zu $C_{30}H_{50}O_2$ neigt, während die Hauptmasse die Verbrennungen und namentlich auch Salzanalysen, die von mir schon früher angegebene Zusammensetzung $C_{44}H_{64}O_5$ wieder bestätigen.

Was nun die Schmelzpunkte anlangt, so liegt darin die eine Schwierigkeit, klar zu diagnosticiren. Immer findet man die Substanz erst langsam zusammensintern, die Kryställchen kleben zu einer zähen Masse zusammen und erst bei weiterer Temperatursteigerung tritt Flüssigwerden ein. Nimmt man dieses letzte Stadium als den eigentlichen Schmelzpunkt, so ist dieser bei einem neuen Versuch, falls man rascher oder langsamer erhitzt, doch wieder etwas verrückt. Die einmal geschmolzene Probe ist zur Schmelzpunktbestimmung gar nicht zu gebrauchen. Trotzdem nun genaue Temperaturangaben für den Schmelzpunkt nicht zu machen sind, so ist es hingegen doch leicht, bei möglichst gleichförmiger Ausführung (es wurden in ein Paraffinbad eingesenkte und an das Thermometer gebundene Glasröhrchen benutzt) zu constatiren, dafs die erst auskrystallisirenden Partien einen ausgesprochen höheren Schmelzpunkt haben, als die späteren.

Ein zweite Schwierigkeit in der Untersuchung der Harzsäuren des Colophoniums, welche von allen Chemikern übersehen oder doch nicht erwähnt wurde, ist deren Eigenschaft, im freien Zustande als krystallisirte Säure so wie in Form von Salzen Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen. So z. B. nahmen 0,2475 Grm. Säure von Krystallisation II nach längerem Stehen über Schwefelsäure beim Trocknen zwischen 80 und 100° C. in einigen Stunden um 5,3 Mgrm. an Gewicht zu.

Ein anderes Mal nahmen 0,595 Grm. Säure nach dem Trocknen im Wasserstrom bei 90° bei darauffolgendem Darüberleiten von trockener Luft und in derselben Temperatur binnen etlichen

Stunden um 6 Mgrm. zu. Dieselbe Eigenschaft beobachtete ich bei mehreren Salzen, namentlich Barytsalzen. Selbst ohne Temperaturerhöhung tritt etwas Aehnliches in langen Zeiträumen ein, und diefs ist wahrscheinlich die Ursache, warum Abietinsäurepräparate nach längerem Aufbewahren sich gelb färben.

Da die Sauerstoffaufnahme nicht unbeträchtlich ist, so sieht man wohl ein, welche unangenehme Schwierigkeit diefs für die Analyse abgiebt in einem Fall, wo wegen hoher Zusammensetzung kleinere Fehler leicht irre führen können.

Ueber einige Salze habe ich Folgendes nachzutragen.

Alkalien. — Salze der Alkalien konnte ich nie in einer analysirbaren Form gewinnen. Wurde in verdünnte weingeistige Kalilauge in der Wärme die Säure eingetragen, so blieb nach dem Abkühlen eine weifse weiche Masse fast schmierig, die keine Spur eines Krystallisationsbestrebens zeigte und zwischen Papier sich auch nicht trocknen liefs. Wurde sie in Wasser gelöst, statt in Weingeist, so wiederholte sich dasselbe, und es blieb ein gleicher kaliseifenartiger Rückstand. Versetzt man die klare wässerige Lösung des abietinsauren Kali's mit salpetersaurem Natron, so entsteht ein schneeweifser flockiger schwimmender Niederschlag, der ein Natronsalz ist. Diefs löst sich in Wasser und wird daraus durch starke Salzlösungen und selbst kohlensaures Natron so vollständig ausgefällt, dafs das Filtrat auf Säurezusatz kaum opalisirend wird.

In gleicher Art kann man direct ein Natronsalz darstellen durch Auflösen der Säure in Natronlauge und Aussalzen mit Natronsalpeter. Solche Niederschläge wurden nach sorgfältigem Waschen benutzt, um durch Austausch viele der im Folgenden analysirten Salze zu gewinnen *).

*) Die vollständige Unkrystallisirbarkeit der Salze der Alkalien und die von Duvernoy angegebene Eigenschaft der Säure aus Gali-

Silbersalze habe ich von zahlreichen Darstellungen analysirt und dabei folgende Silbergehalte bekommen:

	pC. Silber	Bemerkung
1.	24,66	Von Säure der Krystallisation I, durch Fällen der wässerigen Natronsalzlösung mit Silbersalpeter, getrocknet zwischen 80 und 100°.
2.	25,05	Dargestellt wie 1. Im Vacuum getrocknet.
3.	24,44	Von der Säure der Krystallisation II; dargestellt wie 1. Ueber Schwefelsäure getrocknet.
4.	24,23	
5.	24,68	Säure der Krystallisation II. Dargestellt durch Versetzen der alkoholischen Säurelösung mit Silbersalpeter und Fällen mit NH_3. Ueber Schwefelsäure getrocknet.
6.	25,20	Aus den selbst gesammelten griesigen Ausschwitzungen an Fichtenstämmen. Dargestellt wie das vorige. Bei 100° getrocknet.
7.	24,78	Säure der Krystallisation II. Dargestellt wie 5.
8.	24,32	Wie 7, im Vacuum getrocknet.
9.	24,90	Von einer dritten Krystallisation. Aus Natronsalz. Violett gefärbt. Bei 85° getrocknet.
10.	24,25	Aus Krystallisation I, wie 5 dargestellt.
11.	24,17	

Das Mittel dieser 11 Silberbestimmungen, von denen jede fast von einer anderen Darstellung ihr Material hat, und die in Bezug auf den Umstand, dafs sie bei zu langem Trocknen wegen Sauerstoffaufnahme einer besonderen Fehlerquelle unterliegen, nicht sehr von einander differiren, ist 24,42 *); der Silbergehalt für abietinsaures Silber berechnet sich zu 24,37 pC. Also die Zusammensetzung ist jene, die ich früher schon angegeben habe und die auf die Abietinsäure von der Zusammensetzung $C_{44}H_{64}O_5$ pafst, nicht aber auf das Salz von $C_{20}H_{30}O_2$, wie Strecker behauptet; denn dieses verlangt

pot, ein in grofsen schönen Blättchen krystallisirendes Natronsalz zu geben, beweisen die Verschiedenheit des Materials genügend.

*) Nur einmal fand ich im Silbersalz einer ersten Krystallisation 25,22 pC.

26,40 pC. Ag. Es wäre ein sehr merkwürdiger Zufall, dafs man bei aller Modificirung der Gewinnung immer um 2 pC. Silber zu wenig findet. Ich habe absichtlich das Silbersalz wiederholt analysirt, weil bei demselben die gröfste procentische Differenz zwischen den obigen beiden Formeln stattfindet, und daher die angeführten Belege eben so unwiderleglich für meine alte Abietinsäureformel sprechen, als sie die Unrichtigkeit der Strecker'schen Behauptung erweisen.

Baryumbestimmungen. — Auch die Baryumbestimmungen sind geeignet, zwischen den Formeln $C_{44}H_{62}Ba_2O_5$ und $C_{20}H_{29}BaO_2$ zu entscheiden; die folgenden zahlreichen stimmen weniger gut als die Silbersalze unter einander und mit der Berechnung für $C_{44}H_{62}Ba_2O_5$ überein, aber eben so wie oben noch weniger mit Strecker's Formel.

	pC. Baryum	Bemerkung
1.	16,23	Krystallisation II. Aus dem Natronsalz mit BaCl; bei 90° getrocknet.
2.	16,42	Dasselbe. Im Vacuum getrocknet.
3.	16,19	Dasselbe. Bei 120° getrocknet.
4.	16,41	Dasselbe. Es wurde nach dem Waschen mit Alkohol in Aether gelöst von ein paar Flocken filtrirt und eingedunstet. Weifse Masse; 4 bei 100, 5 im Vacuum, 6 bei 80° getrocknet *).
5.	16,17	
6.	16,29	
7.	17,60	Krystallisation II; durch Lösen in NH_3 und Fällen mit BaCl.
8.	17,27	
9.	17,65	Krystallisation I; dargestellt wie 4 bis 6.
10.	17,27	
11.	17,48	Krystallisation I; aus dem Natriumsalz, von drei verschiedenen Fällungen.
12.	17,62	
13.	17,17	
14.	16,06	Von einer kleinen dritten Krystallisation, die durch Wasserzusatz zur Mutterlauge von II erhalten wurde. Aus dem Natriumsalz, im Vacuum, dann bei 100° getrocknet.
15.	16,05	

*) Nach mehrwöchentlichem Stehen wurde in dem Präparat nur 15,98 pC. Ba gefunden, wegen Sauerstoffaufnahme.

Abietinsaures Baryum will :	Sylvinsaures Baryum will :
16,98 pC. Ba	18,54 pC. Ba.

Bei den Baryumsalzen war mir unverkennbar, dafs wenn man die fractionirten Krystallisationen separirt dazu verwendet, der Baryumgehalt von der ersten zur zweiten und eventuellen dritten um etwas sinkt. Ferner war der Baryumgehalt gröfser, wenn das Salz aus der ammoniakalischen, als wenn es aus der Natronsalzlösung gefällt wurde; da im ersten Falle wohl freies Ammoniak, im letzteren aber kein freies Natron vorhanden sein konnte, so halte ich die letzteren für richtiger. Von allen 15 Bestimmungen erreichen nur ein Paar (von der ersten Fraction herrührend) die Mitte von 16,98 pC. Ba (Abietinsäure) und 18,54 pC. Ba (Sylvinsäure).

Zinkbestimmungen. — Durch Fällung von abietinsaurem Natron mit Zinkvitriol erhaltenes Zinksalz gab bei der Analyse 11,02 pC. Zinkoxyd. $C_{44}H_{62}Zn_2O_5$ verlangt 11,02 pC. $C_{20}H_{22}ZnO_2$ verlangt 12,14 pC. ZnO. Auch diefs scheint für die Strecker'sche Formel nicht zu sprechen.

Bei dieser Gelegenheit sei noch auf folgendes Verhalten des Zinksalzes hingewiesen. Das Zink- wie auch das Silber- und andere Metallsalze der Abietinsäure lösen sich besonders leicht in Aether, aber nicht in Alkohol. Indem ich durch Lösen des Zinksalzes in Aether, Fällen mit Alkohol und Fortsetzen dieses Verfahrens die Constanz in der Zusammensetzung prüfen wollte, zeigte sich, dafs der Alkohol das Zinksalz zerlegt und demselben immer mehr Säure entzieht. So gab das oben analysirte Zinksalz mit dem theoretischen Zinkgehalte von 11,02 pC. nach einmaliger Fällung mit Alkohol aus der ätherischen Lösung 14,84 und 14,79 pC. Zinkoxyd und nach zweimaliger Wiederholung dieses Verfahrens 17,11 pC. Es erinnert diefs Verhalten an die zerlegende und ätherificirende Wirkung des Alkohols, welche Kraut und Prinzhorn*)

*) Diese Annalen 152, 223.

bei Zink-Quecksilber- und anderen Salzen der fetten Säuren beobachteten.

Das Vorstehende ist das analytische Material, über das ich noch verfüge und das mir genügend scheint, meine früheren Angaben im Wesentlichen zu bestätigen. Ich habe mich vorzüglich auf Atomgewichtsbestimmungen beschränkt, da diese besser als Verbrennungen, wegen der gröfseren Differenzen in der procentischen Zusammensetzung, die streitig gewesenen Formeln entscheiden konnten.

Dabei will ich nicht leugnen, ja ich glaube, wie Eingangs bemerkt, sogar, dafs ein kleiner Theil der Colophoniumsäure der in der ersten Fraction auskrystallisirt eine andere Zusammensetzung hat und vielleicht $C_{20}H_{30}O_2$ ist. Jedenfalls ist diese Menge aber recht klein, wie aus den Silbersalzanalysen hervorgeht.

Ich bin weit entfernt zu glauben, dafs die Kenntnifs über diesen Gegenstand schon genügend vorgeschritten ist, und ich würde sehr wünschen, dafs andere Chemiker sich desselben gelegentlich annehmen würden; nur mein Arbeitstheil schliefst mit diesen Zeilen ab.

Innsbruck, im November 1871.

Ueber die Spaltung des Kohlenoxyds unter gemeinsamer Einwirkung von metallischem Eisen und Eisenoxyden;

von *L. Gruner**).

Man kennt seit lange die reducirende Wirkung, welche das Kohlenoxyd bei Rothgluth auf die Eisenerze ausübt. Man

*) Im Auszug aus Comptes rendus 73, 28.

weifs auch durch die Versuche Stammer's*) und Marguerite's**), dafs das metallische Eisen bei der gleichen Temperatur durch Kohlenoxyd sich mit Kohlenstoff verbinden läfst. Bei 300 bis 400° verlaufen jedoch die Reactionen anders und diese sind noch sehr wenig bekannt.

Die eigenthümlichen Erscheinungen, welche bei dieser Temperatur eintreten, wurden 1869 beschrieben von Lowthian Bell, einem der ersten Hüttenmeister Englands, Besitzer des schönen Eisenwerkes Clarence Works, nahe Middlesborough in Cleveland***).

Verfasser hat eine Reihe von Versuchen angestellt, um die von jenem beschriebenen Thatsachen näher zu erforschen. Das Resultat derselben stimmt im Allgemeinen mit den Beobachtungen Bell's überein. Letztere resumirt der Verfasser folgendermafsen:

Wenn man die Eisenerze bei einer Temperatur von gegen 300 bis 400° der Einwirkung der Hochofengase aussetzt, so erleiden sie im Verlauf einiger Stunden eine theilweise Reduction, sie bedecken sich mit *flockiger Kohle*, zerfallen zu Staub und vermehren ihr Volum. Die Menge der so abgesetzten Kohle kann bis zu 20, ja selbst 25 pC. vom Gewicht des Erzes steigen. Die gleiche Wirkung wird hervorgebracht durch reines Kohlenoxyd bei der nämlichen Temperatur von 300 bis 400°; wird dagegen die Reduction bei Rothgluth bewerkstelligt, so findet ein Absatz von Kohle niemals statt, weder bei reinem Kohlenoxyd, noch bei Hochofengasen. Bell nimmt an (nach Privatmittheilungen an den Verfasser), diese sonderbare Erscheinung beruhe darauf, dafs das Eisenoxyd

*) Poggend. Annalen **92**, 136.

) Ann. chim. phys. [4] **6, 55.

***) Journal of the chem. soc. [2] **7**, 203 und in besonderer Abhandlung: On the development and appropriation of heat in iron blast furnaces etc.

durch Kohlenoxyd zu einem niederen Oxyd Fe_xO_y reducirt werde. Dieses oxydire sich dann wieder auf Kosten des Kohlenoxyds und bewirke so die Ausscheidung der flockigen Kohle; metallisches Eisen vermöge die gleiche Wirkung hervorzubringen, sei aber dazu nicht absolut nothwendig.

Verfasser untersuchte die Einwirkung des reinen und mit Stickstoff und Kohlensäure vermischten Kohlenoxyds auf verschiedene Eisenmineralien und auf Saitendraht von grofser Reinheit; er analysirte die erhaltenen Producte und suchte die Umstände festzustellen, welche das Absetzen von Kohle begünstigen oder diesem entgegenwirken. Die Resultate der Versuche werden folgender Art zusammengefafst:

1) Wenn man Kohlenoxyd über ein auf 300 bis 400° erhitztes Eisenerz leitet, so wird das Eisenoxyd allmälig reducirt und zwar von der Oberfläche jedes Bruchstückes ausgehend. Sobald ein Theil der äufseren Kruste dieser Stücke so in metallischen Zustand übergeführt ist, spaltet sich das Mineral nach allen Richtungen hin, schwillt stark auf und bedeckt sich mit pulveriger Kohle. Diese Reaction tritt ein, gleichgültig in welcher Weise das Kohlenoxyd dargestellt wurde.

2) In dem Mafse, als sich die Reduction ihrem Ende nähert, wird die Abscheidung von Kohle geringer; sie würde höchst wahrscheinlich ganz aufhören von dem Moment ab, wo das Eisenoxyd vollkommen reducirt wäre, wenn eine solche vollkommene Reduction unter den Bedingungen unserer Versuche sich verwirklichen liefse. Jedenfalls bedürfte es dazu einer sehr langen Zeit.

3) Wird über metallisches Eisen bei 300 bis 400° Kohlenoxyd geleitet, so sieht man das Eisen sich gleichfalls mit pulveriger Kohle bedecken, vorausgesetzt, dafs die reducirende Wirkung des Kohlenoxyds *theilweise gemäfsigt* ist, sei es nun durch die Beimengung von etwas Kohlensäure, sei es durch

irgend eine Sauerstoffquelle, welche von dem Kohlenoxyd selbst einen wenn auch äufserst geringen Theil in Kohlensäure verwandeln kann.

4) Reines und trockenes Kohlenoxyd giebt an metallisches Eisen um so weniger Kohlenstoff ab, je vollständiger das Eisen von jeder Beimengung von Oxyd frei ist, der Art, dafs wahrscheinlich bei 300 bis 400° gar keine Reaction stattfinden würde, wenn der Versuch mit einem von jeder Spur von Oxyd absolut freien Eisen sich ausführen liefse.

5) Die pulverige Kohle, welche sich auf die Eisenerze im Moment der Reduction absetzt, oder auf das metallische Eisen, wenn das Kohlenoxyd gleichzeitig mit einer schwachen Beimengung von Kohlensäure zur Wirkung kommt, ist eine Art von *Eisenkohlenstoff*, eine wirkliche Verbindung von Kohlenstoff mit Eisen, welche im Maximum 5 bis 7 pC. metallisches Eisen enthält; er gleicht mehr dem amorphen Graphit als dem in Stahl oder Gufseisen chemisch gelösten Kohlenstoff, so dafs man ihn in eine Linie stellen könnte mit gewissen Sorten natürlichen oder künstlichen Graphits, deren Eisengehalt seit lange nachgewiesen ist. Aufserdem enthält dieser Eisenkohlenstoff immer eine geringe Menge von Eisenoxyd, vorwiegend magnetisches Oxyd, welches bei der Reaction, der die Abscheidung von Kohle ihre Entstehung verdankt, eine wesentliche Rolle zu spielen scheint.

6) Die Kohlensäure wirkt auf das Eisen immer oxydirend; bei 300 bis 400° äufsert sie jedoch nur schwache Wirkung; in geringer Menge nur und wechselndem Verhältnifs bilden sich Oxyd, Oxydoxydul, Oxydul; nie ist ein Absatz von Kohle auf diesen Oxyden zu bemerken.

7) Der Eisenkohlenstoff entsteht durch eine Art von Spaltung des Kohlenoxyds, deren Endresultat der Uebergang von $2CO$ in $CO_2 + C$ ist; aber diese Reaction tritt nie unmittelbar ein, sie setzt die gleichzeitige Gegenwart des metal-

lischen Eisens und des Eisenoxyduls nötig das Eisen um den Kohlenstoff zu binden, das Oxydul um den Sauerstoff momentan zurückzuhalten. Diese vorübergehende Wiederoxydation des Oxyduls, welche an sich schon die endliche und völlige Reduction verhindert, kann nur dann eintreten, wenn die reducirende Wirkung des Kohlenoxyds durch einen Gehalt an Kohlensäure theilweise gemäßigt ist. Dieß ist, wiederholt sei es bemerkt, die conditio sine qua non für die Abscheidung von Kohle. Obige doppelte Reaction findet in folgenden Gleichungen ihren Ausdruck. Man hat zuerst

$$3FeO + CO = Fe_3O_4 + C$$

Der so ausgeschiedene Kohlenstoff vereinigt sich mit dem reducirten Eisen; man hat dann weiter

$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$$

und dieser Wechsel wiederholt sich bis ins Unendliche, vorausgesetzt, daß immer eine gewisse Menge von Kohlensäure die reducirende Wirkung des Kohlenoxyds beschränkt.

Kurz, das reine Kohlenoxyd wird durch vollkommen oxydfreies Eisen nicht zersetzt; eben so wenig liefert Kohlensäure, wenn sie allein auf Eisen wirkt, den Eisenkohlenstoff. Vereinigt dagegen, Kohlenoxyd jedoch vorwaltend, erzeugen sie durch ihre gleichzeitige Wirkung auf metallisches Eisen zwischen 300 und 400° C. in reichlicher Menge den Eisenkohlenstoff.

8) Eisenspath oder Eisenoxydul wird durch Kohlensäure rasch in magnetisches Oxyd übergeführt, und zwar ohne jeden Absatz von Kohle, während Kohlenoxyd unter den gleichen Umständen sofort viel Eisenkohlenstoff abscheidet.

9) Wenn man bei den Versuchen, welche Eisenkohlenstoff liefern, die Temperatur bis zur lebhaften Rothgluth steigert, so hört die Abscheidung von Kohle alsbald auf, ja die bereits abgesetzte Kohle verbrennt wieder, wenigstens so lange noch etwas unreducirtes Eisenoxyd vorhanden ist. In dieser

Hinsicht sind also die Reactionen bei 300 bis 400° ganz verschieden von denen bei Rothgluth.

10. Hinsichtlich der Theorie des Hochofenprocesses ist zu bemerken, dafs der Absatz von Kohle auf das Erz in dem *oberen* Theile des Ofens stattfinden mufs; diese pulverige Kohle wird dann in der mittleren Zone des Ofens in Folge ihrer innigen Mischung mit dem Eisenoxyd die schliefsliche Reduction des Erzes erleichtern. Jedenfalls wird daher die abgesetzte Kohle wieder verbrannt sein, bevor sie in die Zone der Schmelzung gelangt.

11. Schliefslich kann man bezüglich der Bildung des natürlichen Graphits wohl die Frage aufwerfen, ob nicht gewisse eisenhaltige Graphite ihre Entstehung der Einwirkung verdanken, welche Kohlenoxyd, wenn es aus dem Innern der Erde sich entwickelnd die Spalten der festen Erdkruste durchströmt, auf Eisenoxyd ausüben mufste.

Ueber eine Darstellungsweise der Trichloressigsäure;

von *A. Clermont**).

Die Theorie der Typen von Dumas knüpft sich an die Entdeckung der Trichloressigsäure und an dem gleichen Körper hat Melsens den ersten Fall der umgekehrten Substitution entdeckt; man begreift daher, dafs diese Säure ein ganz besonderes theoretisches Interesse bietet, und dafs die Chemiker bestrebt waren, sich dieselbe in beträchtlicher Menge zu verschaffen, um mit Sorgfalt ihre Haupteigenschaften zu studiren. Ich stelle kurz die jetzt bekannten Darstellungsweisen derselben zusammen.

*) Comptes rendus 78, 112 aus Berthelot's Laboratorium.

Die Einwirkung von Chlor auf Eisessig unter dem Einflufs der Sonnenstrahlen in verschlossenen Flaschen giebt nur eine geringe Ausbeute *).

Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Chloral entsteht Trichloressigsäure **). Da man jedoch genöthigt ist, das unlösliche Chloral anzuwenden, weil dieses, nach Kolbe's Angaben, leichter als das lösliche angegriffen wird, da man weiter die Trichloressigsäure unter der Luftpumpe zur Krystallisation bringen mufs, wird die Ausführung langwierig und mühsam und man findet dafür keinen Ersatz in der Reinheit des Productes, da dieses immer von einem der Oxydation entgangenen Rest Chloral begleitet ist.

In folgender Weise erhält man die Trichloressigsäure leicht in reinem Zustand und grofser Menge. Chloralhydrat, wie man es jetzt zu therapeutischen Zwecken fabricirt, wird in einem Kolben mit seinem dreifachen Gewicht rauchender Salpetersäure digerirt. Wird diese Mischung an der Sonne sich selbst überlassen, so tritt eine Entwickelung von Untersalpetersäure ein, welche drei bis vier Tage anhält. Wenn die Gasentwickelung aufgehört hat, giebt man die Flüssigkeit in eine tubulirte Retorte und erhitzt bei eingesenktem Thermometer. Die Temperatur steigt ziemlich rasch auf 123°, bei welchem Punkt sie stehen bleibt, so lange die Salpetersäure mit 4 Aeq. Wasser destillirt. Der Siedepunkt erhebt sich dann allmählig und zwischen 123 und 195° geht eine Mischung über, in nicht beträchtlicher Menge jedoch, welche die letzten Antheile von Salpetersäure enthält, die etwas Trichloressigsäure mitgeführt haben. Von da ab bleibt der Siedepunkt der letzteren bei 195° stehen und die Destillation setzt sich stetig fort, so lange noch Säure in der Retorte ist. Das Product in der Vorlage ist eine farblose durchsichtige Flüssigkeit, welche bei 44,8° krystallisirt, wenn sich die Masse langsam abkühlt und erst bei 52,3° sich wieder verflüssigt. Ich erhielt in einer Operation 300 Grm. Trichloressigsäure aus 480 Grm. Chloralhydrat.

---

*) Dumas, Ann. chim. phys. **62**, 77 und diese Annalen **32**, 106.
) Kolbe, diese Annalen **54, 182.

Ausgegeben am 20. December 1871.

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle.

(Eingelaufen den 2. December 1871.)

57) Ueber die Methylmercaptantrisulfonsäure, Methylmercaptandisulfonsäure und Methylalkoholtrisulfonsäure *);

von *Max Albrecht* **).

Auf Veranlassung des Herrn Dr. Rathke habe ich die Einwirkung des von diesem beschriebenen Perchlormethylmercaptans $CSCl^4$ (Berichte d. d. chem. Ges. **3**, 858) auf schwefligsaures Kali untersucht. Der hierbei entstehende Körper, sowie zwei Umwandlungsproducte desselben, bilden den Gegenstand dieser Mittheilung.

1) Methylmercaptantrisulfonsäure.

Wird in eine kalte concentrirte Lösung von neutralem schwefligsaurem Kali in kleinen Portionen Perchlormethylmercaptan eingetragen, so lange sich dasselbe noch löst, so erhitzt sich die Flüssigkeit sehr stark, so dafs gekühlt werden

*) In diesem Aufsatze, wie in dem folgenden, sind die Namen der Sulfonsäuren von der Verbindung abgeleitet, aus welcher sie durch Substitution von H durch SO^2K entstanden gedacht werden können, und nicht, wie es meistens geschieht, von dem Radical, an welches die Gruppe SO^2K gebunden erscheint. (Um letztere Bezeichnungsweise durchzuführen würde man genöthigt sein, für mancherlei Reste, wie z. B. CH . . — COH oder C . . . — SH, neue Namen zu erfinden.) Es wird daher z. B. das Salz $CH^2(SO^2K)^2$ nicht als methylendisulfonsaures, sondern als formendisulfons. Kali bezeichnet. *Rathke.*

**) Auszug aus der Inauguraldissertation, Halle 1871.

mufs, und es scheidet sich alsbald ein dicker Krystallbrei aus. Derselbe wurde nach beendigter Einwirkung auf Leinwand gebracht, abgeprefst und durch Umkrystallisiren gereinigt. Das entstandene Salz ist ziemlich schwer löslich und wird beim Erkalten der Lösung in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten. Dieselben wurden zur Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

1) 0,4304 Grm. lieferten im Luft- und Sauerstoffstrom mit chromsaurem Blei verbrannt 0,0443 CO^2 und 0,0455 H^2O.

2) 0,4012 Grm. gaben 0,0404 CO^2 und 0,0422 H^2O.

3) 0,3252 Grm. gaben 0,0322 CO^2 und 0,0343 H^2O.

4) 0,3170 Grm. gaben mit Salpetersäure und chromsaurem Kali im zugeschmolzenen Rohr oxydirt und mit Chlorbaryum gefällt 0,6683 $BaSO^4$.

5) 0,4020 Grm. gaben ebenso 0,8618 $BaSO^4$.

6) 0,5548 Grm. gaben, im Tiegel mit Salpetersäure oxydirt, dann mit Schwefelsäure behandelt und geglüht 0,3306 K^2SO^4.

7) 1,0487 Grm. verloren bei 160° 0,0870 Krystallwasser.

	$CH^5S^4K^3O^{11}$ berechnet	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	2,74	2,81	2,75	2,70	—	—	—
H	1,14	1,17	1,17	1,17	—	—	—
S	29,22	—	—	—	28,95	29,42	—
K	26,71	—	—	—	—	—	26,71.

Hiernach hat das Salz die Zusammensetzung

$$C\begin{cases}SO^3K\\SO^3K\\SO^3K\\SH\end{cases} + 2H^2O$$

Der Gehalt an Krystallwasser berechnet sich zu 8,22 pC., gef. 8,28 pC.

Bei der Entstehung dieses Salzes, welches ich als *methylmercaptantrisulfonsaures Kali* bezeichne, sind also die drei direct an Kohlenstoff gebundenen Chloratome des $CCl^3.SCl$ durch den Rest SO^3K ersetzt worden, während das an Schwefel gebundene vierte gegen Wasserstoff ausgetauscht wurde:

$$CSCl^4 + 4SK^2O^3 + H^2O = 4KCl + SKHO^4 + C(SO^3K)^3.SH.$$

Das Salz krrystallisirt in grofsen wasserhellen harten triklinischen Krystallen mit schön glänzenden Flächen, die an der Luft und über Schwefelsäure nicht verwittern. Bei Verarbeitung einigermafsen beträchtlicher Quantitäten kann man sie, sobald das Salz genügende Reinheit erlangt hat, leicht $^1/_2$ Zoll lang erhalten.

Die Krystalle lösen sich

bei 12° in 52 Theilen Wasser
„ 16° „ 46,2 „ „
„ 20,5° „ 24,3 „ „

Die Lösung des mercaptantrisulfonsauren Kali's giebt mit basisch-essigsaurem Blei und salpetersaurem Silber weifse Niederschläge, mit Chlorbaryum und neutralem essigsaurem Blei keine Fällungen. — Der mit basisch-essigsaurem Blei entstehende Niederschlag zersetzt sich bei schwacher Erwärmung unter Schwärzung sehr schnell; in Salpetersäure löst er sich leicht, in Essigsäure erst nach längerem Kochen unvollständig auf.

Um zu ermitteln, ob das an Schwefel gebundene, nicht durch Metall ersetzte Wasserstoffatom in dem Kalisalz sich analog dem entsprechenden Wasserstoffe der Mercaptane verhalte, d. i. gegen Quecksilber ausgetauscht werden könne, wurde frisch gefälltes feuchtes Quecksilberoxyd portionenweise in die kochende Kalisalzlösung gegeben, von welcher es auch alsbald aufgelöst wurde. Bei weiterem Zusatz von dem Oxyde begann sich schliefslich die Flüssigkeit ganz leicht zu trüben, und beim Erkalten schied sich ein flockiger amorpher weifser Niederschlag aus, den ich auf ein Filter brachte und lufttrocken analysirte. Er enthielt 49,92 pC. Hg, während das erwartete Salz $C(SO^3K)^3S\frac{Hg}{2}$ nur 19,93 pC. Hg enthalten dürfte. Aufserdem wurde das Salz mit Cyankaliumlösung übergossen sofort schwarz, ein Beweis, dafs es ein stark schwefelquecksilberhaltiges Zersetzungsproduct war.

Ebenso gelang es mir nicht, ein viertes Atom Kalium in das Salz an Stelle des Wasserstoffs einzuführen; caustisches, wie kohlensaures Kali blieben ohne jede Einwirkung auf dasselbe.

Zur Darstellung der *freien Methylmercaptantrisulfonsäure* wurde der mit basisch-essigsaurem Blei aus dem Kalisalz erhaltene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die Säure hinterliefs im Vacuum über Schwefelsäure eingeengt einen dicken Syrup, und an den Wänden der Schale war ein schön violetter Ueberzug sichtbar. Der Syrup zerflofs an der Luft sehr schnell und war daher zur Analyse nicht geeignet. Die Säure giebt, selbst noch in äufserster Verdünnung, mit Eisenchloridlösung eine schöne, tief dunkelblaue Färbung, die der Farbe der ammoniakalischen Kupferlösung gleichkommt, an Intensität aber der der Salicylsäurereaction nicht nachsteht und daher als ein sehr scharfes Erkennungsmittel der Säure dienen kann. Doch schon durch blofses Stehen an der Luft, sowie durch Erhitzen und durch Einwirkung starker Säuren, verschwindet die Färbung wieder, indem sie in ein schwaches Gelb übergeht. Reducirende Mittel, wie Eisenoxydullösung, Schwefelwasserstoff u. s. w., machen ebenfalls die Färbung verschwinden. Aus der noch blaugefärbten Lösung fällt NH^3 rothes Eisenoxyd, aus der reducirten und farblos gewordenen Flüssigkeit wird schwarzes Eisenoxyduloxyd gefällt.

Die Säure ist sehr leicht zersetzbar; beim Abdampfen über dem Wasserbade und auch schon durch blofses Stehen an der Luft oxydirt sie sich und kann dann Schwefelsäure in der Flüssigkeit nachgewiesen werden.

Auf neutrales schwefligsaures Natron wirkt Perchlormethylmercaptan weit weniger energisch ein, wie auf schwefligsaures Kali; das entstehende methylmercaptantrisulfonsaure

Natron ist leichter löslich als das Kalisalz und konnte deshalb von den in der Flüssigkeit anwesenden grofsen Mengen von Chlornatrium, schwefelsaurem und schwefligsaurem Natron nicht getrennt werden. Aufserdem färbte sich die Lösung des Natronsalzes sehr schnell gelb, ja schied beim Erhitzen sogar Schwefel ab.

Auch neutrales schwefligsaures Ammoniak wirkt auf $CSCl^4$ ziemlich träge ein und die Menge der entstehenden, in ihrer Löslichkeit nicht sehr verschiedenen Ammoniaksalze macht die Reindarstellung des ebenfalls leicht löslichen methylmercaptantrisulfonsauren Ammoniaks ungemein schwierig. Nur bei einem Versuche gelang es mir, durch vielfaches Umkrystallisiren eine geringe Menge chlor- und schwefelsäurefreien Salzes zu erhalten. Es krystallisirt in dünnen Blättchen, die in kaltem wie warmem Wasser leicht löslich sind.

Eine Wasserbestimmung gab keine brauchbaren Resultate, da durch Trocknen kein constantes Gewicht erlangt werden konnte.

Bei der Ammoniakbestimmung gaben 0,3973 Grm. lufttrockenes Salz 0,3328 Pt. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 15,22 pC. NH^4, während ein Salz von der Zusammensetzung $C\,{}^{(SO^3NH^4)^3}_{SH} + H^2O$ 15,12 pC. NH^4 verlangt.

Von den übrigen Salzen der Methylmercaptantrisulfonsäure versuchte ich das Baryt-, Kupfer-, Quecksilber-, Blei- und Silbersalz darzustellen; diese Salse erwiesen sich jedoch als so leicht zersetzbar, dafs ihre Reindarstellung unmöglich war. Von den Zersetzungsproducten des Blei- und Silbersalzes werde ich übrigens im Folgenden noch ausführlicher zu sprechen haben.

So ist das Kalisalz das einzige wohl charakterisirte Salz der Methylmercaptantrisulfonsäure, welches sich ohne Schwierigkeit in vollständiger Reinheit und mit guter Ausbeute erhalten läfst.

2) Methylmercaptandisulfonsäure.

a) Entstehung derselben aus dem methylmercaptantrisulfonsauren Blei.

Wird der Niederschlag, der aus der Lösung des mercaptantrisulfonsauren Kali's mit basisch-essigsaurem Blei entsteht, filtrirt, sorgfältig ausgewaschen und noch feucht mit viel verdünnter Essigsäure gekocht, so vermindert sich sein Volumen beträchtlich, und nachdem man das Kochen vielleicht $^1/_4$ Stunde lang fortgesetzt, scheidet das Filtrat beim Erkalten kleine nadelförmige Krystalle aus. Dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt, mit kaltem Wasser gewaschen, abgepreſst, getrocknet und analysirt.

1) 0,3763 Grm. lufttrockenes Salz gaben mit chromsaurem Blei im Luft- und Sauerstoffstrom verbrannt 0,0281 CO^2, 0,0485 H^2O und 0,2918 $PbSO^4$.

2) 0,4535 Grm. gaben auf dieselbe Weise verbrannt 0,0351 CO^2 und 0,0606 H^2O.

3) 0,3462 Grm. gaben in NHO^3 gelöst und mit SH^2O^4 gefällt 0,2670 $PbSO^4$.

4) 0,3726 Grm. gaben mit concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre oxydirt 0,2715 $PbSO^4$ und durch Fällung des Filtrates mit Chlorbaryum 0,2282 $BaSO^4$.

$CS^3\left(\frac{Pb}{2}\right)^3H^9O^{10}$

	berechnet	1.	2.	3.	4.
C	2,04	2,03	2,11	—	—
H	1,53	1,43	1,47	—	—
S	16,34	—	—	—	16,08
Pb	52,85	52,97	—	52,68	—

Das Salz hat demnach die Zusammensetzung : $CH\begin{pmatrix}(SO^3\frac{Pb}{2})^2\\ S\frac{Pb}{2}\end{pmatrix} + 4H^2O$ (der Gehalt an Krystallwasser konnte nicht direct ermittelt werden); es ist das Bleisalz einer neuen Säure, der *Methylmercaptandisulfonsäure :* $CH\begin{pmatrix}(SO^3H)^2\\ SH\end{pmatrix}$.

Es hat sich offenbar bei der Bildung dieses Salzes das trisulfonsaure Blei, welches wahrscheinlich auch schon den an Schwefel gebundenen Wasserstoff durch Blei ersetzt enthielt, mit Wasser so umgesetzt, dafs statt einer Gruppe $SO^3\frac{Pb}{2}$ ein Atom H eingetreten und diese in saures schwefelsaures Blei, resp. in schwefelsaures Blei und freie Schwefelsäure übergegangen ist. Wird bei der Darstellung des Salzes das Kochen zu lange fortgesetzt, so färbt sich das ungelöst bleibende schwefelsaure Blei schwarz von ausgeschiedenem Schwefelblei, was auf eine vollständige Zersetzung eines Theiles des Salzes durch Wasser hindeutet. Die filtrirte klare heifse Lösung des mercaptandisulfonsauren Blei's wird in der That auch durch weiteres anhaltendes Kochen vollständig unter reichlicher Abscheidung von schwefelsaurem Blei und Schwefelblei zersetzt.

Zur Darstellung des *methylmercaptandisulfonsauren Kali's* wurde das frisch dargestellte Bleisalz mit Wasser angerieben und mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die frei werdende Säure jedoch verhindert die vollständige Ausfällung des Blei's, und es ist daher nöthig, wenn die Flüssigkeit überschüssigen Schwefelwasserstoff enthält, denselben mit Kohlensäure zu entfernen, zu filtriren, die freie Säure mit kohlensaurem Kali abzustumpfen, mit Essigsäure dann schwach sauer zu machen und dann nochmals Schwefelwasserstoff hindurchzuleiten. Die so von allem Blei befreite, schwach essigsaure Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft; sie lieferte ein in Krystallkrusten und als Ueberzug auf der Oberfläche ausgeschiedenes Salz, welches unter dem Mikroscop betrachtet nadelförmige Kryställchen zeigte, die in kaltem Wasser leicht aber träge, in warmem sehr leicht löslich waren. Nach einmaliger Umkrystallisation wurde das Salz analysirt.

1) 0,4060 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrocknetes Salz lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,0607 CO^2, 0,0370 H^2O und 0,2390 K^2SO^4.

2) 0,3354 Grm. gaben 0,0512 CO^2, 0,0337 H^2O und 0,1974 K^2SO^4.

Daraus ergiebt sich für das Salz die Formel :

$$CH\begin{matrix}(SO^2K)^2\\SH\end{matrix} + {}^1/_2H^2O.$$

	berechnet	1.	2.
C	4,09	4,07	4,13
H	1,02	1,01	1,11
K	26,62	26,38	26,38.

Die Methylmercaptandisulfonsäure ist also zweibasisch; doch können solche Metalle, die wie das Blei eine starke Verwandtschaft zum Schwefel besitzen, auch den an diesen gebundenen Wasserstoff ersetzen. — Ueber die Reactionen dieser Säure werde ich weiter unten noch das Wichtigste anführen.

b) Entstehung der Methylmercaptandisulfonsäure aus dem methylmercaptantrisulfonsauren Silber.

Fällt man die Lösung des mercaptantrisulfonsauren Kali's mit salpetersaurem Silber, giefst die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ab, ersetzt sie durch weitere salpetersaure Silberlösung und läfst 24 Stunden stehen, so nimmt der Anfangs flockige amorphe Niederschlag nadelförmig krystallinische Structur an. Das so dargestellte Silbersalz bräunt sich schnell in der Wärme und löst sich in kalter Salpetersäure nicht auf. Die Analyse desselben ergab, dafs es noch kalihaltig war und dafs es nicht mehr die Methylmercaptantrisulfonsäure, sondern eine andere neue Säure enthielt, so dafs zur Erkennung dieser letzteren die Rückverwandlung des kalihaltigen Silbersalzes in reines Kalisalz nothwendig wurde. Das Salz wurde zu diesem Zwecke mit Wasser angerieben, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, der überschüssige H^2S durch Kohlensäure entfernt und filtrirt. Die bereits kalihaltige Säure

wurde mit kohlensaurem Kali gesättigt. Ein kleiner Ueberschufs des letzteren verhinderte die Krystallisation des darzustellenden Kalisalzes vollständig, und auch durch Alkohol konnte das Salz nicht rein erhalten werden, da es in demselben fast eben so schwer löslich ist, wie kohlensaures Kali. Ich wandelte daher den Ueberschufs an letzterem durch genaue Neutralisation mit verdünnter Salzsäure in Chlorkalium um und concentrirte die Lösung unter der Luftpumpe. Das neue Salz krystallisirte zuerst in feinen mikroscopischen Nädelchen heraus, während das Chlorkalium in der Mutterlauge blieb, von welchem es schon durch einmalige Krystallisation scharf und vollständig getrennt werden konnte.

Die Löslichkeit und Krystallform des so gewonnenen Salzes stimmten mit der des aus dem trisulfonsauren Blei dargestellten disulfonsauren Kali's überein. Die Analyse bewies die Identität desselben mit dem methylmercaptandisulfonsauren Kali vollständig.

0,3431 Grm. des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes lieferten mit chromsaurem Blei im Luft- und Sauerstoffstrom verbrannt 0,0495 CO^2, 0,0295 H^2O und 0,2045 K^2SO^4.

	berechnet für $CH(SO^3K)^2.SH + {}^1/_2H^2O$	gefunden
C	4,09	3,93
H	1,02	0,95
K	26,62	26,71.

Was nun das Silbersalz, von dem ich ausgegangen, selbst betrifft, so stellten die Analysen von Proben verschiedener Darstellung fest, dafs es ein Gemisch von mercaptandisulfonsaurem Silber, in welchem der H des SH auch durch Ag vertreten war, mercaptandisulfonsaurem Kali, Silberoxyd und Wasser in je nach den Darstellungen wechselnden Verhältnissen war. Die Umwandlung der Trisulfonsäure in die Disulfonsäure ist durch die Fällung mit salpetersaurem Silber schon in der Kälte geschehen, während das trisulfonsaure Blei

sich erst in der Kochhitze vollständig umgesetzt hatte; es ist dadurch, dafs in dem mercaptantrisulfonsauren Kali ein Theil des Kaliums durch Silber ersetzt worden ist, die Gruppe SO^3H dem Austausch gegen Wasserstoff leichter zugänglich gemacht worden, während gleichzeitig der Wasserstoff des SH, wie bei dem Bleisalz, durch Silber ersetzt worden ist. Das angelagerte Silberoxyd kann nur durch Freiwerden von Salpetersäure aus dem salpetersauren Silber hergenommen worden sein. Ich überzeugte mich schliefslich durch den Versuch, dafs in der Mutterlauge von dem Silbersalzniederschlag sowohl viel freie Säure, als auch Schwefelsäure, die bei der Abspaltung von SO^3H entstehen mufs, vorhanden war.

Die aus dem Silbersalz freigemachte Disulfonsäure, die noch etwas Kalisalz enthielt, verhält sich in einigen ihrer Reactionen der Mercaptantrisulfonsäure sehr ähnlich. Auch sie giebt mit wenig Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung, die jedoch weit unbeständiger, als die mit der Trisulfonsäure erzeugte ist; sie verschwindet nach wenigen Minuten fast vollständig. Mit Barythydrat, basisch-essigsaurem Blei und salpetersaurem Silber giebt auch sie weifse flockige Niederschläge, von denen der Bleiniederschlag ähnlich dem aus der Trisulfonsäure gefällten sich schnell schwärzt. Wird er längere Zeit gekocht und heifs filtrirt, so scheiden sich im Filtrat beim Erkalten schöne glänzende Blättchen aus, wahrscheinlich ein kaliumhaltiges Bleisalz. — Scharf unterschieden ist diese Säure von der Trisulfonsäure dadurch, dafs sie mit Chlorbaryum und essigsaurem Blei flockige Niederschläge giebt, während weder die freie Trisulfonsäure, noch deren Kalisalz mit diesen Reagentien Niederschläge geben.

Auch das keine freie Säure enthaltende mercaptandisulfonsaure Kali giebt, verschieden von dem mercaptantrisulfonsauren Kali, mit Eisenchlorid die blaue Reaction, doch weit schwächer wie die Säure und fast momentan erblassend. —

Der aus dem *Kalisalz* durch salpetersaures Silber erhaltene Niederschlag ist weniger beständig, als der aus der Säure erhaltene; Anfangs weifs, färbt er sich durch Entstehung von Schwefelsilber bald gelb, schliefslich dunkelbraun.

3) Methylalkoholtrisulfonsäure.

Läfst man Brom auf eine Lösung des methylmercaptantrisulfonsauren Kali's einwirken, so verschwindet Anfangs die Färbung fast momentan wieder; von vornherein konnte man für diese Einwirkung zwei Erklärungsweisen vermuthen. Man konnte entweder annehmen, dafs der an Schwefel gebundene Wasserstoff unter Bildung von Bromwasserstoff ausgeschieden und zwei Reste der Säure aneinander getreten seien, wie diefs z. B. bei der Einwirkung von Jod auf xanthogensaures Kali der Fall ist, oder man konnte dem Brom eine oxydirende Wirkung zuschreiben und dann erwarten, dafs die Mercaptantrisulfonsäure analog den Mercaptanen 3 Atome Sauerstoff aufgenommen habe und dadurch in die Formentetrasulfonsäure $C(SO^3H)^4$ übergegangen sei. — Doch keine von beiden Annahmen bestätigte sich.

Zu einer warmen Lösung des methylmercaptantrisulfonsauren Kali's wurde tropfenweise Brom zugegeben; die Tropfen verschwanden Anfangs langsam, doch bei der fortschreitenden Bromwasserstoffbildung schneller, und nachdem der Bromzusatz so lange fortgesetzt worden war, bis die Flüssigkeit eine schwach gelbe Farbe behielt, hatte sich beim Erkalten ein schwer lösliches Salz in schönen Nadeln ausgeschieden, welches durch zweimaliges Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten werden konnte. Die eingedampften Mutterlaugen lieferten nur noch wenig von dem Salze.

Das Salz wurde abgeprefst, an der Luft und über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

1) 0,4519 Grm. gaben mit chromsaurem Blei im Luft- und Sauerstoffstrom verbrannt 0,0536 CO^2, 0,0390 H^2O und 0,2942 K^2SO^4.

2) 0,4653 Grm. gaben auf dieselbe Weise verbrannt 0,0543 CO^2 und 0,0364 H^2O.

3) 0,3766 Grm. gaben nach Carius im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure oxydirt und mit Chlorbaryum gefällt 0,6626 $BaSO^4$.

	$CS^2K^3H^3O^{11}$ berechnet	1.	2.	3.
C	2,97	3,20	3,18	—
H	0,74	0,95	0,87	—
S	23,76	—	—	24,13
K	28,91	29,18	—	—

Hiernach mufs die rationelle Formel dieses Salzes folgende sein :

$$C\begin{cases}SO^3K\\SO^3K\\SO^3K\\OH\end{cases} + H^2O.$$

Die in diesem Kalisalz enthaltene Säure will ich, analog der Methylmercaptantrisulfonsäure, mit dem Namen *Methylalkoholtrisulfonsäure* bezeichnen.

Bei der Krystallwasserbestimmung verloren :

0,7895 Grm. Salz 0,0352 beim Trocknen bei 100°, was einem Gehalte von 4,45 pC. entspricht, eine genau mit obiger Formel übereinstimmende Zahl, welche ebenfalls 4,45 pC. Krystallwasser verlangt.

Bei der Bildung dieses Salzes ist also der Rest SH des methylmercaptantrisulfonsauren Kali's durch Brom in Hydroxyl verwandelt worden, nach der Gleichung :

$$R.SH + 8Br + 5H^2O = 8BrH + SH^2O^4 + R.OH.$$

In der That wurden zur Zersetzung von 1 Molecul des angewandten Salzes nahezu 8 Atome Brom verbraucht.

Die dabei entstehende Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure jedoch wirkt auf das entstandene methylalkoholtrisulfonsaure Kali theilweise zersetzend ein und macht Säure frei; daher ist es, um diesen Verlust zu vermeiden, nothwendig, nach beendigter Bromeinwirkung die Flüssigkeit mit kohlensaurem oder auch caustischem Kali zu neutralisiren.

Das methylalkoholtrisulfonsaure Kali krystallisirt beim Erkalten seiner Lösung in farblosen harten, stark glänzenden Nadeln. Gröfsere und vollkommener ausgebildete Krystalle wurden beim Verdunsten der Lösung erhalten, schöne monoklinische Prismen von starkem Lichtbrechungsvermögen.

Das Salz löst sich in 81 Theilen Wasser von 21°, also noch bedeutend schwerer, als das methylmercaptantrisulfonsaure Kali (1 : 24,3 bei 21°).

Die characteristischste der Reactionen dieses Salzes ist das Verhalten der Lösung desselben gegen Chlorbaryum, welches Reagens besonders beim Erwärmen sofort glänzende, ziemlich grofse Krystallblättchen eines unlöslichen Barytsalzes niederfallen läfst. — Basisch-essigsaures Blei giebt einen weifsen amorphen Niederschlag, der sich in der Wärme nicht schwärzt; er löst sich schon in der Kälte in Essigsäure leicht auf. Neutrales essigsaures Blei erzeugt erst nach einiger Zeit eine unbedeutende Trübung. Salpetersaures Silber giebt keinen Niederschlag.

Die aus dem mit basisch-essigsaurem Blei erlangten Niederschlage durch Schwefelwasserstoff frei gemachte Säure hinterliefs im Vacuum eingedampft einen Syrup, der dann zu einer Krystallmasse erstarrte. Die Krystalle zerflossen jedoch an der Luft ungemein schnell, so dafs sie zur Analyse ungeeignet waren. Auch in Alkohol sind sie löslich. Die Säure giebt dieselben Reactionen, wie ihr Kalisalz; zum Unterschied von den beiden Mercaptansulfonsäuren sei angeführt, dafs sie mit Eisenchlorid keine Farbenänderung giebt. Auch sind ihre Salze bei Weitem beständiger, wie die der angeführten Säuren.

Ammoniaksalz. — Die freie Säure wurde mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Das Ammoniaksalz krystallisirt in dünnen tafelartigen Krystallen, die wasserfrei sind und sich äufserst leicht in kaltem, wie warmem Wasser lösen.

0,4231 Grm. im Vacuum getrocknetes Salz lieferten bei der Ammoniakbestimmung 0,3905 Pt.

Gefunden : 16,77 pC. NH^4.

Für $C\overset{(SO^3NH^4)^3}{OH}$ berechnet : 16,71 pC. NH^4.

Barytsalz. — Das Barytsalz ist neben dem Kalisalz das charakteristischste Salz dieser Säure. Aus einer *heifsen* Lösung des Kalisalzes fällt es mit Chlorbaryum in perlmutterartig glänzenden Blättchen nieder; ist die Kalisalzlösung stark concentrirt, so sind die Blättchen bedeutend kleiner, doch ihre Form noch deutlich mit der Loupe zu erkennen. Wenn frisch gefällt löst sich dieses Salz in sehr vielem Wasser auf, und zwar scheint die Temperatur die Löslichkeit nicht wesentlich zu beeinflussen. Aus dieser Lösung krystallisirt es beim allmäligen Verdunsten in glänzenden Nädelchen heraus. Dieselben Nädelchen erhält man auch, wenn man das aus der concentrirten Lösung gefällte kleinkrystallinische Salz lange Zeit in wenig Wasser suspendirt stehen läfst. — Getrocknet liefert das grofsblätterige krystallinische Salz fettglänzende compacte Schuppen. Wenn einmal getrocknet, ist es in Wasser fast gar nicht, in Salz- und Salpetersäure ebenfalls schwer und nur in der Hitze löslich.

Das Salz enthält 4 Molecule Krystallwasser, die es bei 115° verliert.

0,2886 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 115° getrocknet 0,0388 H^2O und gaben im Porcellanschiffchen im Sauerstoff geglüht 0,1865 $BaSO^4$.

Für $C\overset{\left(\frac{SO^3Ba}{2}\right)^3}{OH} + 4H^2O$

	berechnet	gefunden
Ba	37,60	37,97
H^2O	13,16	13,44.

Wendet man zur Fällung des Barytsalzes eine *kalte* Lösung des Kalisalzes an, so erhält man auch ein krystallinisches

Salz, welches aber stark kaliumhaltig ist und einen anderen Wassergehalt hat.

Ein gut charakterisirtes *Kupfersalz* der Säure darzustellen gelang nicht. Die Säure löste zwar in der Hitze feuchtes Kupferoxyd mit grüner Farbe auf, aber die Lösung gab beim Verdunsten oder Eindampfen nur einen Syrup, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und aus welchem auch Alkohol nur eine amorphe weifsliche Masse abschied.

Quecksilbersalz. Frisch gefälltes, noch feuchtes Quecksilberoxyd löste sich Anfangs in der Säure auf, bei Zusatz von mehr Quecksilberoxyd jedoch schied sich ein krystallinisches nadelförmiges weifses Salz aus, welchem noch etwas des gelben Oxyds mechanisch beigemengt war. Es wurde unter Umrühren tropfenweise wieder so viel Säure zugesetzt, bis das überschüssige Oxyd zum gröfsten Theil verschwunden war. Von einem kleinen ungelöst gebliebenen Reste Quecksilberoxyd wurde das ausgefällte Salz leicht durch Abschlämmen befreit. Es sah schliefslich, unter dem Mikroscop betrachtet, fast ganz homogen aus. Es wurde filtrirt, ausgewaschen, abgepreſst und lufttrocken analysirt.

1) 0,8765 Grm. verloren zwischen 98 und 100° 0,1178 H^2O.

2) 0,6502 Grm. gaben in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt 0,4391 HgS.

Nach dieser Analyse ist das Salz ein basisches und würde folgende Zusammensetzung haben:

$$2\,C\begin{pmatrix}(SO^3Hg)^3\\ \overline{2}\\ OH\end{pmatrix} + 3\,HgO + 15\,H^2O$$

	berechnet	gefunden
Hg	58,36	58,20
H^2O	13,13	13,44.

Silbersalz. Die freie Säure wurde mit Silberoxyd gekocht, filtrirt und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Das zurückbleibende Salz war äufserst leicht in warmem Wasser

löslich und krystallisirte beim Erkalten in büschelförmig gruppirten Nadeln heraus. Dieselben wurden lufttrocken analysirt.

0,2337 Grm. verloren bis 130° erhitzt 0,009 H^2O.

Ferner gaben von dem bei 130° getrockneten Salze :

0,3973 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt 0,0281 CO^2 und 0,0067 H^2O. Die Asche gab in Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt 0,2873 AgCl.

$$C\begin{matrix}(SO^2Ag)^3\\OH\end{matrix}$$

	berechnet	gefunden
C	2,02	1,93
H	0,17	0,18
Ag	54,63	54,41.

Die Wasserbestimmung ergab 1 Molecul Krystallwasser; es wurden gefunden 3,41%,

für $C\begin{matrix}(SO^2Ag)^3\\OH\end{matrix} + H^2O$ berechnet 2,94%.

Bleihaltiges Kalisalz. Versetzt man die Lösung des methylalkoholtrisulfonsauren Kali's mit essigsaurem Blei, filtrirt die schwach getrübte Flüssigkeit und concentrirt sie unter der Luftpumpe, so erhält man ein Salz in kleinen würfelförmigen Krystallen, das sich in heifsem Wasser auflöst. Diese Krystalle haben eine sehr sonderbare Zusammensetzung.

1) 0,552 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,020 H^2O und gaben in Wasser gelöst und mit SH^2O^4 gefällt 0,063 $PbSO^4$.

2) 0,5186 Grm. gaben in Wasser gelöst und mit H^2S gefällt 0,0450 PbS; das Filtrat gab eingedampft 0,3050 K^2SO^4.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich für das Salz die Zusammensetzung :

$$2\,C\begin{matrix}(SO^2K)^3\\OH\end{matrix} + C\begin{matrix}(SO^2K)^3\\O\frac{Pb}{2}\end{matrix} + 3\,H^2O$$

	berechnet	1.	2.
Pb	7,87	7,78	7,50
K	26,72	—	26,35
H^2O	4,11	3,62	—

Das Salz verwittert schon an der Luft, daher der etwas zu niedrig gefundene Wassergehalt.

Es kann angesehen werden als methylalkoholtrisulfonsaures Kali, in welchem der dritte Theil des Hydroxylwasserstoffs durch Blei ersetzt ist. Es ist diefs das einzige Beispiel unter den Salzen der Methylalkoholtrisulfonsäure, bei welchem der Wasserstoff des direct an Kohlenstoff gebundenen Hydroxyls, wenn auch nur theilweise, durch Metall ersetzt ist.

Doppelsalz des methylalkoholtrisulfonsauren Bleies mit essigsaurem Blei. Der aus der Kalisalzlösung mit basisch-essigsaurem Blei gefällte Niederschlag wurde in kalter, verdünnter Essigsäure gelöst, die essigsaure Lösung mit Alkohol versetzt, wodurch sich ein Anfangs klebrig amorphes, bei längerer Berührung mit dem Alkohol krystallinisch werdendes Salz ausschied und dieses letztere in mäfsig warmer verdünnter Essigsäure (in kochend heifser Flüssigkeit zersetzt sich das Salz) aufgelöst. Beim Erkalten einer stark concentrirten Lösung krystallisirte das Bleisalz in gut ausgebildeten klinorhombischen Säulen, die jedoch nicht vollständig durchsichtig, sondern stellenweise milchweifs und ziemlich leicht durch Berührung zerreiblich waren. An der Luft verwitterten die Krystalle schnell und vollständig. Durch Verdunsten der Lösung erhalten erscheinen sie tafelförmig. Die Krystalle wurden zerrieben, das Pulver scharf abgepreſst und unmittelbar analysirt.

1) 0,8626 Grm. verloren bei 210° bis zu constantem Gewichte erhitzt 0,0768 H^2O; in Essigsäure gelöst und mit Schwefelsäure gefällt gaben sie 0,6476 $PbSO^4$.

2) 0,3849 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,0647 CO^2 und 0,0527 H^2O.

Nach diesen gefundenen Zahlen ist das Salz ein Doppelsalz von einem Molecul methylalkoholtrisulfonsaurem Blei mit einem Molecul essigsaurem Blei und vier Moleculen Wasser:

$$C\begin{pmatrix}(SO^3\frac{Pb}{2})^3\\OH\end{pmatrix} + C^2H^3\frac{Pb}{2}O^2 + 4\,H^2O$$

	berechnet	gefunden
C	4,42	4,58
H	1,47	1,51
Pb	50,86	51,28

Krystallwasser wurde gefunden 8,90; berechnet 8,84 pC.

Durch Kochen mit Wasser diesem Doppelsalze das essigsaure Blei zu entziehen gelingt nicht, da hierdurch vollständige Zersetzung bewirkt wird; das Salz lieferte, nachdem es anhaltend mit Wasser gekocht worden war, einen schweren pulverigen Rückstand, der, wie ich durch die Analyse festgestellt, nur aus schwefelsaurem Blei bestand.

4) Einwirkung von neutralem schwefligsauren Kali auf Sulfocarbonylchlorid und auf Schwefelkohlenstoff.

Nach den Untersuchungen Rathke's kann das Sulfocarbonylchlorid aus den Producten der Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff zwar nicht rein abgeschieden werden, geht aber schon vollständig, mit CS^2 vermischt, unter 80° über. Ein solches, zwischen 51 und 80° übergehendes Destillat, welches frei von $CSCl^4$ war, wurde mit einer concentrirten Lösung schwefligsauren Kali's anhaltend geschüttelt; das $CSCl^2$ enthaltende Oel nahm dabei bedeutend an Volumen ab, verlor seine rothe Färbung, die Mischung erhitzte sich und nach vollendeter Zersetzung hatte sich ein festes Salz abgeschieden, während von dem Oel nur noch reiner Schwefelkohlenstoff, der nicht mehr den characteristischen Geruch des $CSCl^2$ besafs, übrig geblieben war. Das direct abgeschiedene wie das aus der Mutterlauge noch erhaltene Salz wurde durch Umkrystallisation gereinigt und schliefslich wurden Krystalle erhalten, die dieselben Formen und Eigenschaften, wie das aus dem $CSCl^4$ dargestellte methylmercaptantrisulfonsaure Kali

zeigten. Die Analyse bewies die völlige Identität des Salzes mit letzterem.

1. 0,4299 Grm. hinterliefsen im Sauerstoffstrom geglüht 0,2558 K^2SO^4.
2. 0,3418 Grm. gaben 0,0345 CO^2, 0,0409 H^2O und 0,2027 K^2SO^4.
3. 0,3313 Grm. gaben 0,0340 CO^2 und 0,0378 H^2O.
4. 0,2973 Grm. lieferten mit NHO^3 oxydirt und mit $BaCl^2$ gefällt 0,6337 $BaSO^4$.

$$C\begin{matrix}(SO^3K)^3\\SH\end{matrix} + 2\,H^2O$$

	berechnet:	1.	2.	3.	4.
C	2,74	—	2,75	2,77	—
H	1,14	—	1,31	1,26	—
S	29,22	—	—	—	29,27
K	26,71	26,68	26,58	—	—

Da das auf die gewöhnliche Weise dargestellte neutrale schwefligsaure Kali leicht saures schwefligsaures Kali enthält, lag die Vermuthung nahe, dafs sich durch die Einwirkung von SK^2O^3 auf $CSCl^2$ erst ein Salz von der Form $CS(SO^3K)^2$ gebildet habe und dieses dann durch Anlagerung eines Moleculs sauren schwefligsauren Salzes in das mercaptantrisulfonsaure Salz übergegangen sei. Um darüber Klarheit zu gewinnen, stellte ich mir eine Lösung von schwefligsaurem Kali her, welche völlig frei von saurem Salz war, ja sogar noch einen schwachen Ueberschufs von kohlensaurem Kali enthielt, und liefs diese auf das Sulfocarbonylchlorid einwirken, erhielt aber auch dasselbe Salz, wie bei dem ersten Versuche. Es entsteht also das Salz auch, wenn kein saures schwefligsaures Kali vorhanden ist, indem es die Elemente desselben aus dem neutralen Salz unter Zurücklassung von freiem Kali aufnimmt:

$$CSCl^2 + 3\,SK^2O^3 + H^2O = C(SO^3K)^3SH + 2\,KCl + KHO.$$

Schliefslich kann das methylmercaptantrisulfonsaure Kali auch aus dem käuflichen Schwefelkohlenstoff erhalten werden. Giebt man letzteren in eine concentrirte Lösung von neutralem schwefligsaurem Kali, so ist momentan keine Einwirkung zu

bemerken; kocht man jedoch das Gemisch, am besten bei Zusatz von etwas Alkohol, auf dem Wasserbade mehrere Tage lang am umgekehrten Kühler, so färbt sich die Flüssigkeit tief roth und etwas Salz scheidet sich ab. Diese so gewonnene verhältnifsmäfsig geringe Menge Salz erwies sich nach dem Umkrystallisiren als methylmercaptantrisulfonsaures Kali.

0,7918 Grm. lufttrockenes Salz gaben mit NHO^3 oxydirt 0,4720 K^2SO^4 = 26,72 pC. K, berechnet 26,71 pC.

Die Entstehung desselben aus Schwefelkohlenstoff läfst sich nicht anders erklären, als dafs 1 Atom Schwefel durch zweimal SO^3K ersetzt worden ist und sich mit dem Kalium des zersetzten schwefligsauren Kali's zu Schwefelkalium verbunden und dafs sich ferner saures schwefligsaures Kali angelagert habe, welches, wie bei der Entstehung des Salzes aus $CSCl^2$, unter Bildung von Kalihydrat aus neutralem schwefligsaurem Kali entstanden sein mufs:

$$CS^2 + 3\,SK^2O^6 + H^2O = C(SO^3K)^3SH + K^2S + KHO.$$

Die Entstehung von Schwefelkalium wird auch bestätigt durch die tiefrothe Farbe der Lösung nach der Digestion, da ja Schwefelkohlenstoff sich in Schwefelkaliumlösung mit derselben Farbe löst.

Es würde diese Bildungsweise des mercaptantrisulfonsauren Kali's das erste bis jetzt bekannte Beispiel sein, dafs durch schwefligsaures Kali die Gruppe SO^3K auch in organische Verbindungen eingeführt werden kann, die keine Halogene enthalten.

Notiz zu vorstehender Abhandlung. Der Umstand, dafs die beiden Säuren $C(SO^3H)^3.SH$ und $CH(SO^3H)^2.SH$ mit Eisenchlorid eine blaue Färbung geben, während die Säure $C(SO^3H)^3.OH$ dieses nicht thut, schien darauf hinzudeuten, dafs wesentlich die Gruppe SH die Reaction bedingt. Ich habe daher das Aethylmercaptan auf sein Verhalten gegen Eisenchlorid geprüft und gefunden, dafs dieses in der That, in verdünntem Weingeist gelöst, dadurch ebenfalls gebläut wird; doch ist die Färbung wenig beständig. Rathke.

58) Ueber die Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf CCl^3 enthaltende Körper;

von *B. Rathke.*

Nachdem sich herausgestellt hatte (siehe die vorige Abhandlung), dafs bei Behandlung von Perchlormethylmercaptan mit schwefligsaurem Kali alle drei Chloratome des Trichlormethyls CCl^3 durch das Radical SO^3K ersetzt werden, während bei Behandlung von Chloroform mit demselben Agens, wie Strecker gezeigt hat, nur zwei Chloratome diesen Austausch erfahren, das dritte dagegen vermöge der reducirenden Wirkung des schwefligsauren Salzes durch Wasserstoff ersetzt wird, — erschien es von Interesse, noch mehrere Verbindungen, welche die Gruppe CCl^3 enthalten, derselben Behandlung zu unterwerfen. Man durfte erwarten, dafs sich eine Regel ergeben werde, nach welcher die Natur des mit dem CCl^3 verbundenen Atomcomplexes darüber entscheidet, ob das Cl ganz gegen SO^3K oder theilweise gegen H ausgetauscht wird; etwa in der Weise, dafs ersteres geschähe, wenn jenes Radical an S, letzteres, wenn es an C oder H angeheftet wäre.

Es wurden demnach in dieser Richtung untersucht: als dem $CCl^3.SCl$ nahestehend das Trichlorformensulfonchlorid $CCl^3.SO^2Cl$, und das trichlorformensulfonsaure Kali $CCl^3.SO^3K$; sodann das Chlorpikrin $CCl^3.NO^2$; endlich von Körpern, die das CCl^3 an C gebunden enthalten, Chloralhydrat $CCl^3.COH + H^2O$ und Trichloressigsäure $CCl^3.CO^2H$.

1) *Trichlorformensulfonchlorid.*

Uebergiefst man $CCl^3.SO^2Cl$ mit einer Lösung von neutralem schwefligsaurem Kali, so tritt lebhafte Erwärmung ein und Ströme von schwefliger Säure entweichen. Es findet folgende Reaction statt:

$$CCl^3.SO^2Cl + H^2O + K^2SO^3 = CCl^3.SO^2H + HCl + K^2SO^4.$$

Der Vorgang ist demnach derselbe, als wenn freie schweflige Säure angewandt wird; das Radical CCl^3 wird zunächst gar nicht verändert. — Es gelang nicht, nach dem Neutralisiren das leicht zersetzliche Kalisalz der Säure $CCl^3.SO^2H$ aus dem Gemisch auszusondern; doch liefs über das Vorhandensein derselben neben dem eigenthümlichen stechenden Geruch der Umstand keinen Zweifel, dafs aus der Lösung durch Chlor sogleich Trichlorformensulfonchlorid gefällt wird, ein für die Säure $CCl^3.SO^2H$ und ihre Salze bekanntlich charakteristisches Verhalten *). Wird die Lösung des Kalisalzes anhaltend gekocht, so verwandelt es sich in das (von Kolbe beschriebene) dichlorformensulfonsaure Kali:

$$CCl^3.SO^2K + H^2O = CHCl^2.SO^3K + HCl.$$

Dieses wurde aus dem Salzgemisch mit heifsem Weingeist extrahirt und aus kochendem absolutem Alkohol umkrystallisirt; beim Erkalten schied es sich in den für dasselbe charakteristischen dünnen quadratischen Blättchen aus. Aus Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, krystallisirt dieses Salz übrigens in schönen grofsen flächenreichen Krystallen, welche wasserfrei sind.

0,3612 Grm. des aus Alkohol krystallisirten Salzes (bei 100° getrocknet) hinterliefsen 0,1356 Chlorkalium.

0,2924 Grm. mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. bei 300° oxydirt, lieferten 0,3388 $BaSO^4$.

	berechnet	gefunden
K	19,22	19,65
S	15,76	15,91.

2) *Trichlorformensulfonsaures Kali.*

Anfangs hatte ich gehofft, aus diesem Salze $CCl^3.SO^3K$ durch Austausch aller Chloratome gegen SO^3K die Verbindung $C(SO^3K)^4$ zu erhalten. Die Einwirkung des schwefligsauren

*) Löw, Zeitschrift für Chemie V, 82.

Kali's auf das Chlorid ersteren Salzes liefs dann dieses schon wenig wahrscheinlich erscheinen.

Als eine Lösung von trirchlorformensulfonsaurem Kali in wenig Wasser mit einer Lösung von schwefligsaurem Kali gemischt und im Wasserbade erwärmt wurde, verwandelte sich das Ganze sogleich in einen flüssigen Brei und begann stark nach schwefliger Säure zu riechen. Da bei Austausch von Cl gegen SO^3K des K^2SO^3, unter Entstehung von KCl, zum Auftreten freier Säure keine Veranlassung gegeben ist, so war dieses schon ein Beweis, dafs Cl gegen H ausgetauscht wurde :

$$RCl + H^2O + K^2SO^3 = RH + HCl + K^2SO^4.$$

Es wurde eine Stunde lang im Wasserbade erwärmt, dann mit kohlensaurem Kali neutralisirt und nochmals eine Stunde digerirt, um möglichst alles Chlor zu eliminiren. Es war viel schwefelsaures Kali gebildet worden, aufserdem nur leichtlösliche Salze. Diese wurden durch freiwillige Verdunstung zur Krystallisation gebracht, von der Mutterlauge getrennt und mit kochendem Weingeist extrahirt, wobei nur Chlorkalium und noch etwas schwefelsaures Kali zurückblieb. Die Lösung wurde zur Trockne gebracht, der Rückstand in heifsem absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich das Salz in den für das dichlorformensulfonsaure Kali charakteristischen atlasglänzenden quadratischen Blättchen aus. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol von Chlorkalium völlig befreit, hinterliefs es beim Glühen 36,67 pC. KCl = 19,20 pC. K; berechnet 19,22.

Die obige, durch freiwillige Verdunstung keine Krystalle mehr absetzende Mutterlauge enthielt nur schwefligsaures Kali und etwas Chlorkalium. Das dichlorformensulfonsaure Kali ist also das einzige Product der Reaction, welche demnach in einem blofsen Reductionsvorgange besteht.

Dagegen gelang es bei über 100° liegender Temperatur, die Einwirkung weiter zu führen. Es wurde festes trichlorformensulfonsaures Kali und schwefligsaures Kali nebst etwas Wasser in zugeschmolzenem Rohr mehrere Stunden lang auf 120 bis 130° erhitzt. Durch Alkohol konnte (aufser etwas saurem schwefligsaurem Kali) nichts extrahirt werden. Es wurde in Wasser gelöst, schwefelsaures und schwefligsaures Kali durch Barytwasser zersetzt und der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt. Aus der eingeengten Flüssigkeit schossen beim Erkalten prismatische Krystalle an, untermischt mit einigen undeutlich körnigen Krystallen, welche Anfangs für mangelhaft ausgebildete Individuen derselben Substanz gehalten wurden. Die Analyse zeigte jedoch, dafs ein Gemenge vorlag von zwei ziemlich schwer löslichen Salzen, welche durch Umkrystallisiren nicht wohl zu trennen möglich war. Es wurde daher das Hauptproduct durch Wechselzersetzung mit essigsaurem Baryt in das sehr schwer lösliche Barytsalz verwandelt und in der hiervon getrennten Flüssigkeit das zweite schwerlösliche Kalisalz von dem leichtlöslichen essigsauren Kali und essigsauren Baryt geschieden. Dieses Salz erwies sich unerwarteter Weise als *unterschwefelsaures Kali;* beim Glühen entwickelte es schweflige Säure und hinterliefs nahezu das berechnete Gewicht an schwefelsaurem Kali.

Das erwähnte Barytsalz stellte quadratische Täfelchen dar mit zum Theil abgestumpften Ecken. Dasselbe verlor sein Krystallwasser erst bei 140°.

0,4546 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes längere Zeit unter Luftzutritt geglüht, dann mit H^2SO^4 befeuchtet und nochmals geglüht hinterliefsen 0,3057 $BaSO^4$.

1,6045 Grm. verloren bei 150° 0,1652 H^2O.

	$CH^2(SO^3)^2Ba + 2\,H^2O$	gefunden
Ba	39,49	39,53
H^2O	10,87	10,30.

Das Salz $CCl^3.SO^3K$ wird demnach durch schwefligsaures Kali zunächst in $CHCl^2.SO^3K$ verwandelt, sodann bei gesteigerter Temperatur in formendisulfonsaures (sogenanntes methionsaures) Kali $CH^2(SO^3K)^2$.

3) *Chlorpikrin.*

Wird Chlorpikrin mit einer etwas concentrirten Lösung von schwefligsaurem Kali unter gelindem Erwärmen digerirt, so wird dasselbe schnell gelöst, während die Flüssigkeit sauer wird. Das Product ist ein in heifsem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer lösliches Salz, welches daher durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser leicht gereinigt werden kann. Es wird so in mikroscopischen sphäroidisch vereinigten Blättchen erhalten. Es verträgt ziemlich hohe Temperatur, ohne sich zu verändern, stärker erhitzt verpufft es mit einiger Lebhaftigkeit.

0,3213 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes wurden, mit reinem Sand gemischt, im Luftstrom mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt. Es wurden erhalten 0,0470 CO^2 und 0,0149 H^2O.

0,4457 Grm. mit Salpetersäurehydrat bei 300° oxydirt gaben 0,7086 $BaSO^4$.

0,8406 Grm. mit H^2SO^4 befeuchtet und geglüht hinterliefsen 0,4908 K^2SO^4.

	$CH(NO^2)(SO^3K)^2$	gefunden
C	4,04	3,99
H	0,34	0,51
N	4,71	—
S	21,53	21,83
K	26,31	26,22
O	43,07	—
	100,00.	

Das *nitroformendisulfonsaure Kali,* wie dieses Salz zu bezeichnen wäre, giebt Niederschläge mit Barytwasser und basisch-essigsaurem Bleioxyd, nicht mit Chlorbaryum, neutralem essig-

saurem Bleioxyd, salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberoxydul.

4) *Chloralhydrat.*

Als concentrirte Lösungen von Chloralhydrat und schwefligsaurem Kali kalt gemischt wurden, verwandelte sich die ganze Flüssigkeit bald in einen Brei glänzender Krystallblättchen. Gleichzeitig trat starker Geruch nach Chloroform auf, und es schieden sich, besonders bei gelindem Erwärmen, Tropfen dieses Körpers aus. Die Krystalle wurden auf einem Saugfilter gesammelt und konnten ohne grofsen Verlust mit kaltem Wasser gewaschen werden. Diese Substanz enthielt das Chloral noch unverändert; sie erwies sich nämlich als die bekannte Verbindung von Chloral mit saurem schwefligsaurem Kali. Mit concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt entwickelte sie Ströme von schwefliger Säure und an der Oberfläche sammelte sich Chloral als ölige Schicht an. Zum Vergleich wurde die Verbindung mit saurem schwefligsaurem Salz direct dargestellt; dieselbe hatte ganz dasselbe Aussehen. Die Analyse gab die Bestätigung.

Die Krystalle verändern sich im Vacuum über Schwefelsäure nicht.

0,2067 Grm. über H^2SO^4 getrocknet gaben mit Salpetersäurehydrat unter Zusatz von $AgNO^3$ bei 260° oxydirt 0,3335 AgCl.

0,7158 Grm. mit H^2SO^4 befeuchtet und geglüht hinterliefsen 0,2320 K^2SO^4.

	$CCl^3.COH + HKSO^3$	gefunden
Cl	39,77	39,87
K	14,62	14,55

Das neutrale schwefligsaure Alkali spaltet sich also in saures, welches sich mit dem Chloral verbindet, und in freies Alkali das mit einem andern Theil des Chlorals Chloroform und ameisensaures Kali erzeugt. Erhitzt man nun bis fast zum Kochen, so beginnt erst die eigentliche, auf das Chlor des Chlorals sich erstreckende Reaction; natürlich aber verliert

man hierbei den Theil des Chlorals, aus welchem Chloroform entstand. Man kann dieses vermeiden, wenn man die Lösung des schwefligsauren Salzes, welche es zweckmäfsig ist ziemlich concentrirt anzuwenden, zunächst auf etwa 80° erwärmt und dann die Lösung des Chloralhydrats so allmälig hinzufügt, dafs die Flüssigkeit durch die bei der Reaction frei werdende Wärme nicht ins Sieden kommt. (Es wurde die dreifache Gewichtsmenge des Chloralhydrats an kohlensaurem Kali, in schwefligsaures Kali verwandelt, angewendet.) Beim Erkalten schieden sich Krusten undeutlich ausgebildeter Krystallaggregate (A) ab. Dampft man die abgegossene Flüssigkeit ein, so erhält man noch mehr dieses schwerlöslichen Salzes. Die Mutterlauge enthält noch ein anderes leichtlösliches Sulfonsäuresalz (B).

Das Salz A wird unmittelbar fast rein erhalten. Krystallisirt man es aus heifsem Wasser um, so wird es auffallender Weise immer in völlig veränderter Gestalt wieder erhalten, als eine zusammengeballte Masse verfilzter weicher blendend weifser Nädelchen von solcher Feinheit, dafs das Ganze fast amorph erscheint. Dieses Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Dennoch gelingt es, durch schnelle Abkühlung übersättigte Lösungen herzustellen. Wirft man in eine solche ein Fragment eines der ursprünglichen Krystalle, so veranlafst dasselbe zunächst die Ausscheidung gleichartiger Kryställchen, durchsichtiger rhombischer Tafeln, denen sich aber bald, sie in Kurzem gänzlich überwuchernd, jene filzartige Form beigestellt. Der Unterschied ist durch eine Verschiedenheit des Krystallwassergehalts bedingt. (Siehe unten.) Bei wiederholten Darstellungen habe ich aus der ursprünglichen, die fremden Salze noch enthaltenden Lauge immer nur die krystallisirende Form anschiefsen sehen. Giefst man dann aber die Mutterlauge ab und erhitzt diese, so trübt sie sich

durch Ausscheidung des schwerer löslichen kleinkrystallinischen Salzes, welches weniger Krystallwasser enthält.

Letzteres hat die Zusammensetzung

$$\begin{matrix}CH(SO^3K)^2\\ |\\ COH\end{matrix} + HKSO^3 + H^2O.$$

Es sind in demselben von den drei Chloratomen des Chlorals zwei durch SO^3K, das dritte dagegen durch H ersetzt. Der so entstandene substituirte Aldehyd hat sich dann, wie die Aldehyde und auch das Chloral es thun, mit saurem schwefligsaurem Kali verbunden, das durch die in der Reaction entstehende Chlorwasserstoffsäure aus neutralem Salz erzeugt wurde:

$$\begin{matrix}CCl^3\\ |\\ COH\end{matrix} + 4\,K^2SO^3 + H^2O = \begin{matrix}CH(SO^3K)^2\\ |\\ COH\end{matrix} + HCl + 2KCl + K^2SO^4 + K^2SO^3$$

$$= \left[\begin{matrix}CH(SO^3K)^2\\ |\\ COH\end{matrix} + HKSO^3\right] + 3\,KCl + K^2SO^4.$$

Das über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3181 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,0700 CO^2, 0,0386 H^2O und hinterliefsen 0,1986 K^2SO^4.

0,2881 Grm. gaben 0,0616 CO^2, 0,0342 H^2O und 0,1790 K^2SO^4.

0,8196 Grm. mit H^2SO^4 befeuchtet (wobei starkes Schäumen eintritt) und geglüht gaben 0,5079 K^2SO^4.

0,2720 Grm. mit Salpetersäurehydrat bei 260° oxydirt gaben 0,4530 $BaSO^4$.

$\begin{matrix}CH(SO^3K)^2\\ COH\end{matrix} + HKSO^3 + H^2O$		gefunden			
C	5,74	6,00	5,83	—	—
H	1,20	1,35	1,32	—	—
S	22,97	—	—	—	22,87
K	27,99	28,03	27,90	27,83	—
O	42,10	—	—	—	—
	100,00				

Das im Vacuum getrocknete Salz verlor, auf 100° erhitzt, nur sehr langsam und unbedeutend an Gewicht, und auch luft-

trockenes Salz nahm, wesentlich wohl durch Abgabe hygroscopischer Feuchtigkeit, während mehrerer Stunden nur um 0,67 pC. ab. Lufttrockenes Salz der krystallisirten Form dagegen, welches schon etwas verwittert erschien, verlor bei 100° 3,75 pC. Dem Uebergange eines Salzes mit $2\,H^2O$ in das vorige, $1\,H^2O$ enthaltende, entspricht ein Gewichtsverlust von 4,13 pC.

Das Salz, auf befeuchtetes Lackmuspapier gelegt, röthet dasselbe sehr schwach. Seine Lösung zeigt beim Kochen schwachen Geruch nach schwefliger Säure, welche beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in reichlicher Menge entweicht. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen schäumt es unter Entwickelung von schwefliger Säure stark auf. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen weifsen flockigen, in Salpetersäure löslichen, beim Erhitzen durch Reduction von Silber sich bräunenden Niederschlag. Barytwasser erzeugt auch in verdünnten, Barytsalze nur in concentrirten Lösungen einen amorphen Niederschlag, in Salzsäure löslich. In allen diesen Reactionen verräth sich die Anwesenheit des lose gebundenen $HKSO^3$; doch zeigt das Salz keine Neigung, sich an der Luft zu oxydiren.

In der Absicht, dieses $HKSO^3$ abzuspalten, wurde das Salz mit kohlensaurem Kali behandelt. In der Kälte ist dieses ohne Wirkung; nach halbstündigem Kochen schiefst beim Erkalten der concentrirten Lösung ein neues, ebenfalls ziemlich schwerlösliches Salz in Prismen an, welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser rein erhalten wird, in langen rhombischen Säulen mit Abstumpfung der Kanten und dem zugehörigen Octaëder. Zusammensetzung und Eigenschaften desselben waren die des formendisulfonsauren Kalis. Seine Lösung mit Chlorbaryum versetzt liefs das schwerlösliche Barytsalz in den charakteristischen quadratischen Blättchen niederfallen.

0,3522 Grm. des bei 100° getrockneten Kalisalzes im Luftstrom mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,0604 CO^2 und 0,0275 H^2O.

0,1993 Grm. gaben 0,0355 CO^2 und 0,0160 H^2O.

0,5449 Grm. mit Salpetersäurehydrat bei 300° oxydirt gaben 1,0190 $BaSO^4$.

0,5600 Grm. mit H^2SO^4 befeuchtet und geglüht gaben 0,3862 K^2SO^4.

	$CH^2(SO^3K)^2$	gefunden			
C	4,76	4,68	4,86	—	—
H	0,79	0,87	0,89	—	—
S	25,38	—	—	25,66	—
K	31,01	—	—	—	30,96
O	38,06	—	—	—	—
	100,00.				

Es war demnach durch das kohlensaure Kali nicht nur das $HKSO^3$ abgespalten, sondern gleichzeitig auch das zurückbleibende $CH(SO^3K)^2.COH$, zersetzt und zwar in ganz derselben Weise, wie es von dem Chloral bekannt ist, so dafs die Atomgruppe COH als Ameisensäure ausgeschieden worden und H an ihre Stelle getreten war:

$$\begin{matrix} CH(SO^3K)^2 \\ | \\ COH \end{matrix} + HKO = CH^2(SO^3K)^2 + CHO^2K.$$

Den Procefs in einem mittleren Stadium einzuhalten gelingt nicht. Als das obige Doppelsalz nur kurze Zeit mit kohlensaurem Kali gekocht wurde, erfuhr es zum Theil dieselbe Zersetzung, der übrige Theil blieb unverändert. Durch Kochen mit Bleisuperoxyd erhielt man dasselbe Salz, was sich dadurch erklärt, dafs in der Reaction

$$HKSO^3 + PbO^2 = PbSO^4 + HKO$$

Alkali frei wird.

Dagegen gelingt es, sowohl durch Behandeln mit Brom, als durch Kochen mit Salzsäure das saure schwefligsaure Kali zu zerstören, ohne dafs das aldehyddisulfonsaure Kali $CH(SO^3K)^2.COH$ angegriffen wird.

Eine kalte Lösung des als Ausgangspunkt dienenden Doppelsalzes wurde unter häufigem Umschütteln mit Brom in Berührung gelassen, bis in einer Probe die gelbe Färbung auch nach längerer Zeit nicht mehr verschwand, hierauf mit kohlensaurem Kali nahezu neutralisirt und eingedampft. Beim Erkalten krystallisirte das neue Salz in kleinen glänzenden Prismen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. — Einfacher noch kann dasselbe aus seiner Verbindung mit saurem schwefligsaurem Kali dadurch erhalten werden, dafs man deren Lösung eine halbe Stunde lang mit Salzsäure kocht. Die Identität des so gewonnenen Salzes mit dem mittelst Brom dargestellten (welches allein analysirt wurde) konnte leicht durch seine Eigenschaften, besonders durch das Verhalten gegen Chlorbaryum festgestellt werden.

Aus diesem Salze kann sehr leicht das Doppelsalz, von welchem man ausging, regenerirt werden; man braucht seine heifs gesättigte Lösung nur mit saurem schwefligsaurem Kali zu mischen und einmal aufzukochen, um beim Erkalten jenes in den charakteristischen Warzen sich ausscheiden zu sehen.

Das Salz kann bis 130° erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Selbst bei 170 bis 175° entläfst es sein Krystallwasser nur langsam; bei 180° beginnt es sich zu bräunen. Höher erhitzt schwillt es nach Art der bekannten Pharaoschlangen zu einer höchst voluminösen gewundenen Masse auf.

0,4000 Grm. des durch Br erhaltenen, bei 100° getrockneten Salzes, im Luftstrom mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,1172 CO^2 und 0,0485 H^2O.

0,4346 Grm. mit H^2SO^4 befeuchtet und geglüht hinterliefsen 0,2537 K^2SO^4.

1,1663 Grm. viele Stunden auf 170 bis 175° erhitzt verloren 0,0684 an Gewicht.

	$CH(SO^3K)^2$ / COH + H^2O	gefunden
C	8,05	7,99
H	1,34	1,35
S	21,46	—
K	26,22	26,21
O	42,93	—
	100,00	
H^2O	6,04	5,86.

Versetzt man eine warme concentrirte Lösung des Salzes mit Chlorbaryum, so schiefst beim Erkalten das Barytsalz in feinen seideglänzenden Nadeln an. Verdünntere Lösungen mit Chlorbaryum versetzt bleiben unverändert; fügt man dann aber Ammoniak hinzu, so gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei kugelig vereinigter feiner Nädelchen. Diese, von der Mutterlauge getrennt, lösen sich leicht in heifser Essigsäure und beim Erkalten scheidet sich das ersterwähnte leichter lösliche Barytsalz aus. Dieses besitzt die Zusammensetzung $CH(SO^3)^2Ba$ / COH + $2\,H^2O$.

0,5595 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes an der Luft geglüht, dann, um die Umwandlung in $BaSO^4$ zu vollenden, mit Schwefelsäure befeuchtet und nochmals geglüht, gaben 0,3471 $BaSO^4$ = 36,47 pC. Ba. Berechnet 36,56 pC.

Eine Wasserbestimmung ist nicht ausführbar. Bei 120° verliert das Salz noch kaum an Gewicht, beginnt aber bereits sich dunkel zu färben und wird bei 130° schnell vollkommen geschwärzt.

Wird die Lösung des Kalisalzes mit einem Ueberschufs von Brom anhaltend in der Wärme digerirt, so tritt Brom in dasselbe ein. Das neue Salz, welches viel leichter löslich ist, als das vorige, krystallisirt beim Erkalten der eingedampften Flüssigkeit in Nadeln und kann durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser leicht rein erhalten werden. Dasselbe ist

wasserfrei. Erhitzt schmilzt es und hinterläfst ein Gemisch von Bromkalium und schwefelsaurem Kali nebst etwas Kohle.

0,3387 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes mit chromsauren Blei oxyd im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,0816 CO^2 und 0,0107 H^2O. Der geschmolzene Rückstand schlofs etwas Kohle ein, welche auch bei anhaltendem Glühen nicht verbrannt werden konnte. Auf einem gewogenen Filter gesammelt und bei 110° getrocknet ergab sich ihr Gewicht = 0,0003 Grm.

0,4877 Grm. mit Salpetersäurehydrat unter Zusatz von $AgNO^3$ bei 250° oxydirt gaben 0,2555 AgBr.

0,3660 Grm. mit H^2SO^4 befeuchtet und geglüht gaben 0,1767 K^2SO^4.

	$CBr(SO^3K)^2$ COH	gefunden
C	6,68	6,67
H	0,28	0,35
Br	22,27	22,29
S	17,82	—
K	21,77	21,68
O	31,18	—
	100,00.	

Die Lösung dieses Salzes wird weder von salpetersaurem Silberoxyd, noch von Chlorbaryum oder Barytwasser gefällt.

Wird dasselbe mit schwefligsaurem Kali wenige Secunden gekocht, so scheidet sich beim Erkalten wiederum das Salz $CH(SO^3K)^2.COH + HKSO^3 + H^2O$ aus. — Kocht man es eine halbe Stunde lang mit kohlensaurem Kali, neutralisirt mit Essigsäure und versetzt die etwas concentrirte Lösung heifs mit Alkohol, so scheidet sich beim Erkalten ein anderes bromhaltiges Salz in mikroscopischen rhombischen Täfelchen aus *), welches mit schwefligsaurem Kali wenige Secunden gekocht beim Erkalten $CH^2(SO^3K)^2$ krystallisiren läfst. Dasselbe ist demnach $CHBr(SO^3K)^2$, aus $CBr(SO^3K)^2.COH$ unter

*) Das vorige Salz wird bei gleichem Verfahren in mikroscopischen Nädelchen erhalten.

gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure ganz eben so entstanden, wie $CH^2(SO^3K)^2$ aus $CH(SO^3K)^2.COH$.

Das zweite der bei Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf Chloralhydrat entstehenden Salze (B) ist sehr leicht löslich und von ausgezeichneter Krystallisationsfähigkeit, es kann daher durch wiederholtes Umkrystallisiren aus warmem Wasser leicht einerseits von dem Salze A und von schwefelsaurem Kali, andererseits von dem noch leichter löslichen Chlorkalium und schwefligsauren Kali befreit werden. Es bildet grofse glasglänzende triklinische Krystalle, unter denen oft schöne Albitzwillinge vorkommen. Dieselben halten sich im Vacuum über Schwefelsäure unverändert, verwittern aber bei 100°. Die Lösung reagirt neutral, zeigt jedoch in der Kochhitze einen sehr schwachen Geruch nach SO^2, welcher stark hervortritt beim Kochen mit verdünnten Säuren nicht nur, sondern auch mit Chlorbaryum oder mit Salzen der Schwermetalle. Chlorbaryum giebt Anfangs keinen Niederschlag, bald jedoch eine mehr und mehr zunehmende Trübung, beim Kochen mit Säuren sich noch vermehrend (schwefelsaurer Baryt, aus schwefligsaurem entstanden). Barytwasser erzeugt sogleich eine Fällung von schwefligsaurem Baryt. Salpetersaures Silberoxyd und Bleioxyd geben in Salpetersäure lösliche Niederschläge. — In der Hitze bläht sich das Salz sehr stark auf, schwärzt sich und hinterläfst schliefslich ein Gemenge von schwefelsaurem Kali mit Chlorkalium und etwas Kohle.

Aus den Analysen ergiebt sich die Zusammensetzung $C^6H^{22}Cl^2S^7K^7O^{31}$, das ist

$$\left[\begin{matrix}CCl(SO^3K)^2\\COH\end{matrix} + HKSO^3\right] + 2\left[\begin{matrix}CHCl(SO^3K)\\COH\end{matrix} + HKSO^3\right] + 7H^2O.$$

0,3047 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes gaben 0,0615 CO^2, 0,0010 C und 0,0575 H^2O.

0,4012 Grm. gaben 0,0897 CO^2, 0,0006 C und 0,0665 H^2O.

0,4268 Grm. mit HNO^3 unter Zusatz von $AgNO^3$ bei 300° oxydirt gaben 0,1530 AgCl.

0,4141 Grm. gaben 0,1505 AgCl.
0,3760 Grm. mit HNO^3 bei 300° oxydirt gaben 0,5093 $BaSO^4$.
0,5163 Grm. mit H^2SO^4 geglüht gaben 0,2642 K^2SO^4.

	berechnet	gefunden					
C	6,03	5,86	6,25	—	—	—	—
H	1,84	2,10	1,84	—	—	—	—
Cl	8,92	—	—	8,87	8,99	—	—
S	18,77	—	—	—	—	18,60	—
K	22,88	—	—	—	—	—	22,98
O	41,56	—	—	—	—	—	—
	100,00.						

Eine Bestimmung des Krystallwassers liefs sich nicht ausführen, da man bei keiner Temperatur zu einem constanten Gewicht gelangen konnte. Bei 135° fand eine Gewichtsabnahme statt, welche sich fortdauernd vermehrte, aber immer noch beträchtlich unter dem nach obiger Formel berechneten Wassergehalt zurückblieb, während bei dieser Temperatur wahrscheinlich schon schweflige Säure entweicht. Auf 145° erhitzt blähte das Salz sich auf und färbte sich gelb.

Die complicirte Zusammensetzung liefs eine Controle der den Resultaten der Analyse gegebenen Deutung höchst wünschenswerth erscheinen. Eine solche gestattete die als Titration ausgeführte Behandlung mit Barythydrat. Zur Lösung einer gewogenen Menge des Salzes wurde Barytwasser von bekanntem Gehalt so lange hinzugefügt, als noch ein Niederschlag entstand. Es wurden auf 1 Molecul des Salzes 2,95 Molecule Barythydrat verbraucht. Um die in demselben angenommenen 3 Molecule $HKSO^3$ in unlöslich niederfallenden schwefligsauren Baryt zu verwandeln, sind 3 Molecule Barythydrat erforderlich.

In der von dem schwefligsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit mufsten die Salze $CCl(SO^3K)^2.COH$ und $CHCl(SO^3K).COH$ enthalten sein. Um diese zu gewinnen, wurde mit Schwefelsäure neutralisirt, eingedampft und das schwefelsaure Kali so

weit als möglich auskrystallisirt, die fast syrupartige Mutterlauge mit Wasser verdünnt und der Rest des schwefelsauren Kali's durch Barytwasser zersetzt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure niedergeschlagen, nach der Filtration mit Essigsäure neutralisirt. Die so erhaltene Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt lieferte kein krystallisirtes Salz, sondern verwandelte sich in einen Syrup. Auch als das essigsaure und etwas ameisensaures Kali (aus dem Aldehydrest COH in der alkalischen Flüssigkeit gebildet) durch Alkohol extrahirt und der Rückstand in Wasser gelöst wurde, trocknete diese Lösung zu einem Gummi ein. Durch Alkohol wurde das Salz aus der wässerigen Lösung in Form eines Syrups ausgeschieden, welcher nach längerem Verweilen unter absolutem Alkohol erstarrte, an der Luft wieder Feuchtigkeit anzog. Da hier offenbar ein Gemisch vorlag, wurden keine Analysen ausgeführt.

Die Lösung dieses syrupösen Körpers (auf welchen man übrigens auch stöfst, wenn man die Zersetzung, statt durch Baryt, durch Brom bewerkstelligt) mit saurem schwefligsaurem Kali gemischt der Verdunstung überlassen, lieferte wieder wohlausgebildete Krystalle des triklinischen Salzes.

Diese Thatsachen lassen keinen Zweifel darüber, dafs letzterem die angegebene Zusammensetzung

$$\left[\begin{matrix}CCl(SO^3K)^2\\COH\end{matrix} + HKSO^3\right] + 2\left[\begin{matrix}CHCl(SO^3K)\\COH\end{matrix} + HKSO^3\right] + 7H^2O$$

zukommt. Man sieht ferner, dafs aus beiden Bestandtheilen dieses Doppelsalzes durch weitere Einwirkung von K^2SO^3 das oben besprochene Salz $\begin{matrix}CH(SO^3K)^2\\COH\end{matrix} + HKSO^3$ entsteht, indem Cl einmal durch H, das andere Mal durch SO^3K ersetzt wird, je nachdem das Kohlenstoffatom bereits zweimal oder nur einmal diese selbe Atomgruppe gebunden enthält. *Drei* Schwefelsäurereste zu binden ist ein an COH geheftetes Kohlenstoffatom offenbar unfähig.

Sehr auffallend ist es nun, dafs die beiden Componenten des Doppelsalzes stets gerade in dem Verhältnifs entstehen, um dieses zusammensetzen zu können. Ich habe daher das Product der Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf Chloralhydrat auf das Sorgfältigste durch Umkrystallisiren in die einzelnen resultirenden Salze zerlegt, aber bei wiederholten Darstellungen aufser den beiden beschriebenen Salzen und geringen Mengen von $CH^2(SO^3K)^2$ nur ameisensaures Kali, Chlorkalium, schwefelsaures Kali und, bemerkenswerther Weise, unterschwefelsaures Kali gefunden. Irgend welches andere Product würde mir., da ich stets 80 bis 100 Grm. Chloralhydrat in Arbeit nahm, nur dann haben entgehen können, wenn es in verschwindend kleiner Menge aufträte. Der Umstand also, dafs die beiden möglichen Zwischenproducte zwischen dem Choral und dem aldehyddisulfonsauren Kali, welche durch Ersetzung nur zweier Chloratome entstehen, sich zu einem Doppelsalz vereinigen können, veranlafst es, dafs wirklich beide sich bilden und zwar in einem ganz bestimmten Verhältnifs. Es wird so die Tendenz, das Salz $CH(SO^3K)^2.COH$ zu erzeugen, auf zwei verschiedenen Wegen erfüllt, welche sich aber nur in der Reihenfolge übrigens gleicher Processe, des Austausches von Cl gegen H und von Cl gegen SO^3K, unterscheiden.

Uebrigens entspricht die Ausbeute an den beiden Sulfonsalzen weitaus nicht der bei ihrer Darstellung zur Anwendung gekommenen Menge von Chloralhydrat. Bei einer Operation wurden aus 80 Grm. des Chloralhydrats je 25 Grm. der beiden reinen Salze erhalten, welche zusammen das Umsetzungsproduct von nur 20,3 Grm. Chloralhydrat darstellen. Berücksichtigt man nun auch die bei der Reinigung durch Umkrystallisiren entstandenen Verluste, so mufs hiernach doch weit mehr als die Hälfte des Materials eine anderweitige Umsetzung erfahren haben, und zwar müssen die entstehenden Producte

flüchtig sein, da sie in den Verdunstungsrückständen der resultirenden Lösung nicht aufgefunden wurden. Es trat denn auch bei der Digestion von Chloralhydrat mit schwefligsaurem Kali ein starker stechender Geruch auf, völlig verschieden von dem des Chlorals sowohl als des Chloroforms. Wahrscheinlich wird das Chloral zu Mono- oder Dichloraldehyd reducirt. Da es hier nur auf das Studium der sulfonsauren Salze ankam, so wurde den flüchtigen Nebenproducten keine weitere Aufmerksamkeit gewidmet.

5) *Trichloressigsäure.*

In eine bis nahe zum Sieden erhitzte Lösung von schwefligsaurem Kali wurde die Lösung der Trichloressigsäure allmälig eingegossen; es entwich Anfangs schweflige Säure, bald statt dessen Kohlensäure und Chloroform, als Spaltungsproducte der Trichloressigsäure. Es wurde so lange gekocht (über eine Stunde), bis kein Geruch nach Chloroform mehr auftrat, die Trichloressigsäure also vollkommen umgesetzt war. Das einzige Product der Reaction ist ein leichtlösliches Salz, welches durch Barytwasser nicht zersetzt wird. Man kann daher das in nicht unerheblichen Mengen auftretende unterschwefelsaure Kali, sowie den gröfsten Theil des schwefelsauren leicht durch Krystallisation beseitigen, und den Rest des letzteren, wie auch das überschüssig angewandte schwefligsaure Kali durch Barytwasser zersetzen. Man leitet dann Kohlensäure ein, filtrirt, neutralisirt mit Essigsäure und überläfst die eingeengte Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung. Man erhält so schöne allseitig ausgebildete glasglänzende Krystalle von der Form des Blutlaugensalzes, Quadratoctaëder mit meist vorherrschenden geraden Endflächen. Bald krystallisirt neben denselben Chlorkalium, von dem sie am Besten durch Auslesen getrennt werden; man kann auch statt dessen

die heifse, nicht zu concentrirte Lösung mit dem gleichen Volum Alkohol mischen, worauf beim Erkalten das Salz in undeutlichen Kryställchen anschiefst, während das Chlorkalium in Lösung gehalten wird. Beim Krystallisiren des Salzes aus reinem Wasser, worin es aufserordentlich leicht löslich ist, erhält man weit weniger gute Krystalle, als aus der chlorkaliumhaltigen Lauge.

Die Krystalle verändern sich im Vacuum über Schwefelsäure nicht. Bei 100° verlieren sie das Krystallwasser und können dann bis 165° erhitzt werden, ohne sich weiter zu zersetzen. Höher erhitzt schwillt das Salz auf, schwärzt sich, brennt mit Schwefelflamme, und hinterläfst schliefslich ein durch etwas Kohle gefärbtes Gemenge von Chlorkalium und schwefelsaurem Kali.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $\frac{CHCl(SO^3K)}{CO^2K} + 1^1/_2 H^2O$.

0,3773 Grm. im Vacuum getrocknet gaben bei der Verbrennung 0,1215 CO^2 und 0,0520 H^2O.

0,3825 Grm. mit HNO^3 und $AgNO^3$ bei 300° oxydirt gaben 0,1950 AgCl.

0,4939 Grm. mit HNO^3 bei 300° oxydirt gaben 0,4208 $BaSO^4$.

0,5578 Grm. mit H^2SO^4 geglüht gaben 0,3512 K^2SO^4.

0,9790 Grm. bei 160° getrocknet verloren 0,0933 H^2O.

	Berechnet	Gefunden
C	8,64	8,78
H	1,44	1,53
Cl	12,76	12,60
S	11,52	11,69
K	28,16	28,27
O	37,48	—
	100,00	
H^2O	9,72	9,53.

Die Lösung des Salzes wird weder durch salpetersaures Silberoxyd, noch durch Barytwasser, neutrales oder basisches essigsaures Bleioxyd gefällt.

Nach den Erfahrungen, welche an den vom Chloral abgeleiteten Salzen gemacht waren, durfte erwartet werden, dafs dieses Salz bei Behandlung mit Alkalien ähnlich wie die Trichloressigsäure unter Austritt von Kohlensäure leicht zerfallen würde. Das ist indefs nicht der Fall. Mit concentrirter Kalilauge eine Stunde gekocht, wurde es unverändert wieder erhalten. Dagegen wurde es durch mehrstündiges Erhitzen der wässerigen Lösung auf 140° theilweise zersetzt, unter Freiwerden von schwefliger Säure.

Es wurde versucht, das in dem Salze noch enthaltene Chloratom durch mehrstündiges Erhitzen mit schwefligsaurem Kali auf 140° herauszunehmen, um zu entscheiden, ob H oder SO^3K dafür einträte. Die Bildung bedeutender Mengen von Chlorkalium bewies, dafs Einwirkung stattgefunden hatte; aber es gelang trotz vielfacher Bemühungen nicht, aus dem hierbei entstehenden Salzgemisch ein reines Product abzuscheiden.

Ueberblickt man die Reihe der die Gruppe CCl^3 enthaltenden Körper, welche bisher auf ihr Verhalten gegen schwefligsaures Kali untersucht worden sind, und der daraus entstehenden Producte, so ergiebt sich folgende Zusammenstellung. (Von dem Krystallwassergehalt der Salze ist dabei abgesehen.)

Es wurde erhalten :

aus $\frac{CCl^3}{H}$ $CHCl^2.SO^3K$ u. $CH^2(SO^3K)^2$ (vielleicht auch $CH^2Cl.SO^3K$ *))

---

*) Strecker, diese Annalen **148**, 90. Der aus dem niedrigen Clgehalt des bei Anwendung von schwefligsaurem Natron erhaltenen Gemisches gezogene Schlufs, dafs auch $CH^3.SO^3Na$ gebildet wor-

aus $\begin{matrix}CCl^3\\NO^2\end{matrix}$ $\begin{matrix}CH(SO^3K)^2\\NO^2\end{matrix}$

aus $\begin{matrix}CCl^3\\SCl\end{matrix}$ $\begin{matrix}C(SO^3K)^3\\SH\end{matrix}$

aus $\begin{matrix}CCl^3\\SO^2Cl\end{matrix}$ $\begin{matrix}CCl^3\\SO^2K\end{matrix}$

aus $\begin{matrix}CCl^3\\SO^2K\end{matrix}$ $CHCl^2.SO^3K$ und $CH^2.(SO^3K)^2$

aus $\begin{matrix}CCl^3\\COH\end{matrix}$ $\begin{matrix}CH(SO^3K)^2\\COH\end{matrix}$ $+HKSO^3$ und $\begin{matrix}CCl(SO^3K)^2\\COH\end{matrix}$ $+2\begin{matrix}CHCl.SO^3K\\COH\end{matrix}$ $+3HKSO^3$

aus $\begin{matrix}CCl^3\\CO^2H\end{matrix}$ $\begin{matrix}CHCl.SO^3K\\CO^2K\end{matrix}$

Unter einheitliche Gesichtspunkte lassen sich diese Thatsachen kaum bringen, noch weniger lassen sich die Ursachen angeben, welche den Verlauf der Reaction bestimmen. Das Perchlormethylmercaptan ist der einzige Körper, welcher alle drei Cl des CCl^3 gegen SO^3K austauscht. In alle anderen tritt neben dieser Gruppe auch Wasserstoff ein; und zwar geschieht dieses in allen Fällen, in welchen intermediäre Producte bekannt sind, die noch Chlor enthalten, bereits in der ersten Phase der Umsetzung (eine Ausnahme macht nur die eine Componente des aus dem Chloral entstehenden triklinischen Doppelsalzes), und erst bei fortschreitender Umwandlung wird auch dieses durch SO^3K (oder ebenfalls durch H) ersetzt. So tritt in $CCl^3.SO^3K$ zunächst H ein, und das resultirende $CHCl^2.SO^3K$ nimmt dann erst wieder SO^3K (und noch H) auf, es entsteht $CH^2(SO^3K)^2$. — Das Endproduct enthält nie weniger als zweimal die säurebildende Gruppe SO^3H. Nur bei der Trichloressigsäure war es nicht möglich,

---

den sei, ist nicht zutreffend, denn das Vorhandensein von $CH^2(SO^3Na)^2$ mufs denselben Erfolg haben. Es ist wenig wahrscheinlich, dafs das in der Vorstellung wenigstens als nächstes Durchgangsproduct anzusehende $CH^2Cl.SO^3K$ sein allein noch vorhandenes und daher einen ganz bestimmten Charakter tragendes Cl-atom bald gegen H, bald gegen SO^3K austauschen sollte.

dieses zu constatiren; es wäre denkbar, dafs hier neben der ebenfalls säurebildenden Gruppe CO^2H nur einmal SO^3H an dasselbe Kohlenstoffatom sich anheften könnte.

Den untersuchten, den Atomcomplex CCl^3 enthaltenden Körpern reihen sich noch die beiden Chlorkohlenstoffe CCl^4 und C^2Cl^6 an; diese können jedoch nicht in Sulfonsäuren verwandelt werden. Von ersterem hat **Streeker** gezeigt, dafs er durch eine Lösung von schwefligsaurem Alkali nur schwer angegriffen wird, und dafs es dann wesentlich auch nur das Wasser ist, welches ihn zersetzt. Auch C^2Cl^6 wird davon selbst bei hohen Temperaturen nicht merklich verändert.

Es liefse sich ferner noch anfügen das Trichlortoluol $C^6H^5 . CCl^3$ und etwa dessen Substitutionsproducte $C^6H^4Cl . CCl^3$ u. s. w. Ich habe jedoch darauf verzichtet, die Untersuchung auf diese auszudehnen, weil ich, nach dem Vorhergehenden, auch von ihnen keine erheblichen Aufschlüsse erwarte. Man darf vermuthen, dafs ersteres in $C^6H^5 . CH(SO^3K)^2$ übergeführt werden würde.

Bei der Einwirkung des schwefligsauren Kali's auf obige Chloride wurde, wie bereits hervorgehoben, wiederholt das Auftreten zuweilen beträchtlicher Mengen von unterschwefelsaurem Kali beobachtet. Dasselbe kann seine Entstehung nur *der* Reaction verdanken, dafs ein Molecul $HKSO^3$ und ein Molecul K^2SO^3 resp. H und K abgeben und die Reste sich vereinigen; die Ursache derselben ist also der Austausch von Cl gegen H. Nachdem zunächst durch die Reaction

$$RCl + H^2O + K^2SO^3 = RH + HCl + K^2SO^4$$

Säure frei geworden ist, welche nun neutrales schwefligsaures Kali in saures Salz verwandelt, wird ein Theil des letzteren nach folgender Gleichung umgesetzt:

$$RCl + HKSO^3 + K^2SO^3 = RH + KCl + K^2S^2O^6.$$

Saures schwefligsaures Kali allein, ohne Beihülfe des neutralen Salzes, ist nicht im Stande, z. B. trichlorformensulfonsaures Kali zu zersetzen (wenigstens nicht bei Temperaturen, welche 100° nicht übersteigen).

Die Entstehung von unterschwefelsaurem Salz aus saurem schwefligsaurem durch gelinde Wasserstoffentziehung läfst sich übrigens leicht direct nachweisen. Digerirt man saures schwefligsaures Kali in der Wärme einige Zeit mit Bleisuperoxyd, so krystallisirt beim Erkalten der Lösung unterschwefelsaures Kali aus. Bei geeigneter Concentration der Lösung wird es so sogleich rein erhalten, indem das gleichzeitig entstandene schwefelsaure Salz, weil leichter löslich, in der Mutterlauge bleibt.

---

59) Ueber einige Fälle der Bildung chemischer Verbindungen bei unzureichenden Verwandtschaften;

von *Demselben.*

Bei der Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf Chloralhydrat (s. d. vorstehende Abhandlung) wurde ein Doppelsalz erhalten von der Formel

$$\left[\begin{matrix}CCl(SO^3K)^2\\COH\end{matrix} + HKSO^3\right] + 2\left[\begin{matrix}CHCl.SO^3K\\COH\end{matrix} + HKSO^3\right] + 7H^2O$$

während die beiden Componenten desselben einzeln nicht auftreten. Sie bilden sich also in gerade dem Verhältnifs, um dieses Doppelsalz zusammensetzen zu können, so dafs man anzunehmen genöthigt ist, nur ihre Vereinigung zu demselben ermögliche überhaupt die Entstehung jedes einzelnen. Das heifst, man wird sich vorstellen müssen, dafs bei Bildung von $\begin{matrix}CCl(SO^3K)^2\\COH\end{matrix} + HKSO^3$ sowohl, als von $\begin{matrix}CHCl.SO^3K\\COH\end{matrix} + HKSO^3$

aus dem Chloral nicht eine Leistung, sondern vielmehr ein Aufwand chemischer Arbeit geschehen würde, dafs dieser aber geringer ist, als die Arbeits*leistung*, welche durch Vereinigung der einmal gebildeten mit einander und mit dem dann hinzutretenden Krystallwasser hervorgebracht wird, so dafs die Summe beider immer noch eine Leistung darstellt. Mit anderen Worten, nur bei Entstehung des Doppelsalzes wird Wärme frei; bei Entstehung einer einzelnen Componente über den hierzu erforderlichen Bedarf hinaus, würde Wärme gebunden werden, daher diese dann unterbleibt. Es ist dieses ein Fall von prädisponirender Verwandtschaft, der sich von anderen nur dadurch unterscheidet, dafs die Körper, zwischen welchen dieselbe sich äufsern soll, *beide* erst erzeugt werden müssen, während sonst der eine von ihnen fertig da ist.

Man begegnet nun zwar häufig der Anschauung, dafs die Vorstellung von einer prädisponirenden Verwandtschaft längst antiquirt sei. Dieses kann jedoch nicht zugegeben werden. Damit, dafs man ihrer nicht bedarf, um z. B. die Auflösung von Zink durch verdünnte Schwefelsäure zu erklären, ist sie nicht abgethan. *Ein* Beispiel wird genügen. Die Nitrile werden bekanntlich durch Wasser nur sehr schwer zersetzt, unter Bildung von Ammoniak und der entsprechenden organischen Säure; leicht dagegen bei Anwesenheit einer starken Säure (oder eines Alkali's, welches letztere indefs für die vorliegende Frage nichts beweist). Diese Säure liefert zur Bildung der Zersetzungsproducte nichts; ihre einzige Function ist, das entsprechende Ammoniak zu binden, gerade so, wie man früher in dem oben erwähnten Falle der Schwefelsäure die Rolle zuertheilte, das Zinkoxyd aufzunehmen, welches bei der Wasserzersetzung gebildet wurde *).

*) Es mag ferner erinnert werden an die aufserordentliche Beförderung, welche die freiwillige Bildung von Salpetersäure durch die

Es ist auch ganz a priori verständlich, dafs es vorkommen kann, dafs eine Reaction sich nicht ohne Weiteres vollzieht, weil dabei Wärme gebunden werden würde, dafs aber durch Verbindung des einen Reactionsproductes, dieses einmal als vorhanden vorausgesetzt, mit einer hinzugebrachten Substanz eine gröfsere Wärmemenge erzeugt wird, so dafs die Summe positiv wäre. Es sind dann alle zu einer mit Wärmeproduction verbundenen Umsetzung erforderlichen Elemente vorhanden, und damit ist dann die Tendenz zu dieser Umsetzung gegeben. So schwierig es auch sein mag, von dem Mechanismus des Vorganges sich eine Vorstellung zu machen, das Endresultat kann nicht zweifelhaft sein.

Ein solcher Fall ist in aller Strenge experimentell verfolgt worden. Al. Naumann *) hat nachgewiesen, dafs die Umsetzung $J^2 + H^2S = S + 2HJ$, welche einem Wärmeverbrauch entspricht, bei Anwesenheit von Wasser so lange vor sich geht, als die Wärmemenge, welche durch Auflösung des erzeugten Jodwasserstoffs in Wasser frei wird, jene Wärmebindung überwiegt; sobald dann mit zunehmender Concentration die Lösungswärme unter diesen Betrag herabsinkt, so dafs die Gesammtwärmewirkung eine negative werden würde, hört die Reaction auf. Hier ist es also lediglich die Fähigkeit des Jodwasserstoffs, sich unter Arbeitsleistung in Wasser zu lösen, welche eine Reaction hervorruft, in der dieses Gas erzeugt wird. Wie weit in diesem Falle die prädisponirende Ursache eine physikalische ist, oder im Gegen-

---

Anwesenheit von Alkalien erfährt; oder an die Bildung von Cyankalium aus dem Stickstoff der Luft und glühendem Kohlenstoff und Kalium, während Kohlenstoff und Stickstoff sich nur aufserordentlich schwer zu Cyangas zu vereinigen scheinen. Doch sind diese beiden Fälle weniger beweisend, als der obige.

*) Diese Annalen **151**, 145.

theil etwa die Entstehung einer wirklichen chemischen Verbindung, eines in Wasser gelösten Hydrats vorliegt, das thut nichts zur Sache.

Ich erinnere schliefslich an eine vor längerer Zeit von mir gemachte Beobachtung *) der Bildung einer chemischen Verbindung, welche erst durch das Hinzutreten eines unzweifelhaft physikalischen Moments zu Stande kommt. Aus einer gemischten Lösung, nämlich von unterschwefligsaurem und saurem schwefligsaurem Kali, scheidet sich trithionsaures Kali in Krystallen aus, während die über denselben stehende Flüssigkeit keine nachweisbare Menge davon enthält. Es genügen hier die chemischen Spannkräfte nicht ganz zur Erzeugung des Salzes; seine Entstehung würde einen, wenn auch sehr geringen Arbeitsaufwand erfordern, von Wärmebindung begleitet sein, wenn es in Lösung bliebe. Indem es aber feste Gestalt annimmt, wobei Wärme frei wird, verwandelt sich jene Wärmebindung in eine Wärmeentwickelung, und die Entstehung des Salzes wird möglich, aber nur insoweit, als es sogleich in fester Form auftritt.

*) Journal für praktische Chemie **95**, 11.

Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern;

von *Eduard Linnemann.*

(Eingelaufen den 2. December 1871).

Dreizehnter Theil.

Synthese der normalen Buttersäure;

von *Ed. Linnemann* und *V. v. Zotta.*

Die hier untersuchte Buttersäure haben wir durch Kochen von 100 Grm. des reinen, normalen, aus Gährungsproducten erhaltenen, früher (diese Annalen **160**, 239) beschriebenen Jodpropyls, mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium dargestellt. Nach 30stündigem Kochen wurde abdestillirt und das butyronitrilhaltige Destillat in üblicher Weise durch Kochen mit weingeistigem Kali zunächst auf buttersaures Kali verarbeitet. Zur Abscheidung der Buttersäure wurde die noch alkalische weingeistige Lösung zunächst mit Salzsäure neutralisirt, dann zur Trockne gebracht, und der trockene Rückstand mit trockenem Salzsäuregas zerlegt. Die fast wasserfrei abdestillirte Buttersäure wurde zunächst durch zweimalige Destillation von Salzsäure und hierauf durch Schütteln mit P_2O_5 gänzlich von Wasser befreit. Nach einer nochmaligen Destillation erhielt man so 18 Grm. vollständig zwischen 157 bis 160° übergehende Buttersäure.

Durch fortgesetzte fractionirte Destillation im Platinaufsatz Nr. II, wobei man die Fractionen: bis 159,5; 159,5 bis 159,9; 159,9 bis 160,1; 160,1 bis 160,5° und Rückstand einhielt, wurden 14 Grm. Säure als rein, und zwar als zwischen 159,9 und 160,1° siedend erhalten. Da hierbei

Lftdr.: 735 Mm.; Lfttp. + 18°; Nr. I im Dpf. bis + 20°; T. d. a. Fd. = + 35°; Angabe im Mittel: 160°; und somit:

C. A.	158,97	162,63°
C. f. Dr.	2,64	
C. f. a. F.	1,02	

so liegt somit der c. u. r. Sdpkt. dieser künstlich bereiteten Buttersäure bei 162,63°.

Diese Säure war eine farblose, stark sauer, hintennach der Gährungsbuttersäure ganz gleich riechende Flüssigkeit, löslich nach allen Verhältnissen in Wasser. Die wässerige, stark concentrirte Lösung war optisch inactiv. Die concentrirte Säure, deren spec. Gew. bei + 14° zu 0,9601 gefunden wurde, erstarrte leicht in einem Kältegemisch von Kochsalz und Schnee.

Die Analyse dieser künstlich bereiteten Säure ergab Folgendes:

1) 0,2320 Grm. gaben 0,4630 CO_2 und 0,1970 H_2O.
2) 0,2140 Grm. gaben 0,4270 CO_2 und 0,1860 H_2O.

	berechnet	gefunden 1.	gefunden 2.
C	54,54	54,40	54,41
H	9,09	9,43	9,65.

Diese Eigenschaften stimmen vollkommen mit den Eigenschaften der Gährungsbuttersäure überein, deren c. u. r. Sdpkt. früher zu 162,32° und deren spec. Gew. bei + 14° zu 0,9580 gefunden wurde.

Das *Silbersalz* dieser Säure krystallisirte beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung in tafelartig vereinigten seideglänzenden Nadeln, die wasserfrei waren.

1 Th. dieses Salzes erforderte nach einem Versuche bei + 14° 199 Th. Wasser zur Lösung, insofern 11,2 Grm. bei + 14° gesättigter Lösung 0,056 Grm. Salz hinterliefsen; in einem zweiten Falle hinterliefsen 24,60 Grm. bei + 14° gesättigter Lösung 0,120 Grm. Salz, was auf 1 Th. Salz 204 Th. Wasser entspricht. Im Mittel erforderte also dieses Salz bei + 14° 200 Th. Wasser zu seiner Lösung, während man früher für

aus Gährungssäure bereitetes Silbersalz bei 14° auf 1 Th. Salz 202 Th. Wasser als zur Lösung erforderlich ermittelte.

1) 0,1050 Grm. des hier beschriebenen Silbersalzes hinterliefsen 0,0580 Ag.

2) 0,4220 Grm. gaben 0,3775 CO_2 und 0,1345 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	24,61	24,39
H	3,58	3,54
Ag	55,38	55,28.

Das *Kalksalz* dieser Säure krystallisirte beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure in platten Nadeln. Beim raschen Erhitzen der kalt gesättigten Lösung scheidet sich das Salz aus.

Insofern 5,25 Grm. bei + 15° gesättigter Lösung 1,25 Grm. Wasserbadrückstand liefsen, erfordert 1 Th. Salz bei + 15° 3,2 Th. Wasser zur Lösung. Für das Kalksalz aus reiner Gährungsbuttersäure wurde früher gefunden, dafs 1 Th. Salz bei + 14° 3,5 Th. Wasser zur Lösung erfordert.

Das bei 100° getrocknete Kalksalz hatte, wie das aus reiner Gährungssäure bereitete Salz auch, die Formel: $C_4H_7CaO_2 + H_2O$ *).

1) 0,3560 Grm. gaben 0,1460 Ca_2CO_3.

2) 0,2680 Grm. gaben 0,1745 Wasser.

	Berechnet für $C_4H_7CaO_2 + H_2O$	Gefunden
Ca	16,00	16,44
H	7,20	7,23.

Das *Barytsalz* der Säure krystallisirt wie das Kalksalz.

Insofern 1,605 Grm. bei + 14° gesättigter Lösung 0,460 Grm. Salz hinterliefsen, erfordert 1 Th. Salz bei + 14° 2,48 Th. Wasser zur Lösung. Früher wurde gefunden, dafs 1 Th. aus reiner Gährungsbuttersäure bereitetes Barytsalz bei + 14° 2,43 Th. Wasser zur Lösung erfordert.

Das im Wasserbade getrocknete Salz ist wasserfrei.

1) 0,5465 Grm. gaben 0,3470 Ba_2CO_3.

2) 0,5010 Grm. gaben 0,2075 H_2O.

---

*) C = 12; O = 16; Ca = 20; Ba = 68,5.

	Berechnet für $C_4H_7BaO_2$	Gefunden
Ba	44,05	44,15
H	4,50	4,60.

Der *Aethyläther* dieser Buttersäure, nach Pelouze bereitet und in gewohnter Weise gereinigt, ging gänzlich zwischen 118 und 119° über.

Nochmals mit P_2O_5 entwässert und im Pl. A. fractionirt, ging die Hauptmenge bei 119,5° über. Da hierbei Lftdr. 732 Mm., Lfttp, + 15°; Nr. I im Dpf. bis + 15°; T. d. a. Fd. + 18° war, so ist somit

C. A 118,41
C. f. Dr. 1,03 } 121,05°
C. f. a. Fd. 1,61

d. h. der c. u. r. Sdpkt. liegt bei 121,05°. Das spec. Gew. wurde bei + 18° zu 0,8953 gefunden.

Der c. u. r. Sdpkt. des aus reiner Buttersäure u. Aethyalkohol bereiteten Aethers wurde früher zu 121,09°, das spec. Gew. bei + 17° zu 0,8990 gefunden. Der Aether aus reinem Jodäthyl und reinem buttersaurem Silber aber besafs einen c. u. r. Sdpkt. von 121,07° und ein spec. Gew. von 0,9003 bei + 18°.

Wir glauben nach dem Vorstehenden in exacter Weise die Identität der aus normalem Jodpropyl künstlich bereiteten Buttersäure mit der Gährungsbuttersäure festgestellt zu haben.

Vierzehnter Theil.

Synthese des normalen Butylalkohols;

a) Reduction des Buttersäureanhydrids.

Bei Reinigung der Buttersäure, welche zu den nachfolgenden Versuchen verwendet wurde, war besondere Sorgfalt beobachtet worden. Die verwendete Buttersäure enthielt keine höher siedenden Fettsäuren; kleine Antheile, höchstens eine unbedeutende Menge von Essigsäure. Ich habe diese nahezu reine und vollkommen reine Buttersäure früher *) beschrieben.

*) Diese Annalen **160**, 224.

Was die Darstellung des *Chlorbutyryls* anbelangt, so gewinnt man dasselbe am Reichlichsten durch Einwirkung von PCl_3 auf Buttersäurehydrat, wobei man auf 1 Aeq. Chlorür 2 Aeq. Buttersäure verwendet. Man nimmt zweckmäfsig nicht mehr als 150 Grm. Buttersäure auf einmal und erhitzt 6 Stunden im kochenden Wasserbade, wobei man nach Verlauf von je zwei Stunden den abgekühlten flüssigen Retorteninhalt von dem zähen, während der Reaction sich bildenden Syrup in eine frische Retorte abgiefst. Man destillirt zuletzt das Chlorür bei 100 bis 130° aus dem Oelbade ab. Der zwischen 95 und 108° siedende Antheil desselben kann als wesentlich aus Chlorbutyryl bestehend angesehen und ohne weitere Reinigung zur Darstellung von Anhydrid verwendet werden, da die gänzliche Reinigung des Chlorürs durch fractionirte Destillation mit aufserordentlichen Verlusten verbunden ist. Das reine Chlorbutyryl siedet bei 100 bis 101,5°. Die Ausbeute an Chlorbutyryl aus einer gegebenen Menge von Buttersäure wechselt, wie aus der nachfolgenden Versuchstabelle hervorgeht, ziemlich stark.

1) 163 Grm. Buttersäure und 132 PCl_3 4 St. im Wasserbad und 6 St. im Oelbad erhitzt gaben 68 Grm. Chlorbutyryl vom Sdpkt. 95 bis 108°.

2) 140 Grm. Buttersäure und 123 PCl_3 6 St. im Wasserbade unter Abgiefsen erhitzt gaben 135 Grm. Chlorbutyryl.

3) 60 Grm. Buttersäure und 52 PCl_3 ebenso gaben 52 Grm. Chlorbutyryl.

4) 738 Grm. Buttersäure und 577 PCl_3 ebenso gaben 562 Grm. Chlorbutyryl.

Man erhielt demnach aus 100 Grm. Buttersäure nach 1) 41 Grm.; nach 2) 96 Grm.; nach 3) 86 Grm.; und nach 4) 73 Grm. Chlorbutyryl, während man 120 Grm. hätte erhalten sollen.

Die reichlichste Ausbeute an *Buttersäureanhydrid* erzielt man durch Einwirkung von Chlorbutyryl auf Buttersäurehydrat. Man erhitzt hierbei zunächst 1 St. im Wasserbade, dann 9 St. unter allmälig gesteigerter Wärme im Oelbade, wobei man das Ganze stets in gelindem Sieden erhält. 86 bis 90 pC.

des Destillats stellen fast reines, zwischen 185 und 194° siedendes Buttersäureanhydrid dar. Die Methode, das Anhydrid aus Chlorbutyryl und buttersaurem Kalk darzustellen, empfiehlt sich weniger, abgesehen davon, dafs das Kalksalz hier erst bei 150° durch einen trockenen Luftstrom entwässert werden mufs. Versuche, das Anhydrid durch directe Einwirkung von PCl_3 oder PCl_5 auf Buttersäure, etwa durch einen Vorgang, wie er in nachfolgenden Gleichungen angedeutet wird, darzustellen, mifslangen gänzlich.

1) $6\,[C_4H_8O_2] + PCl_3 = 3\,HCl + \left.\begin{matrix}P\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + 3\,[C_8H_{14}O_3]$

2) $8\,[C_4H_8O_2] + PCl_5 = 5\,HCl + \left.\begin{matrix}PO\\H_3\end{matrix}\right\}O_4 + 4\,[C_8H_{14}O_3]$.

Man erhielt neben sehr kleinen Mengen von Buttersäurechlorid und Buttersäureanhydrid nur Buttersäure.

Die Ausbeute an Anhydrid, welches im reinen Zustande bei 191 bis 193° siedet, ergiebt sich aus den beiden folgenden Versuchen :

1) 78 Grm. Chlorbutyryl und 56 Grm. Buttersäure gaben 80 Grm. Anhydrid (185 bis 195° Sdpkt.).

2) 459 Grm. bei 150° C. getrock. butters. Kalk und 420 Grm. Chlorbutyryl gaben 319 Grm. Anhydrid (185 bis 195° Sdpkt.).

Demnach liefern 100 Grm. Chlorbutyryl nach 1) 110 Grm., nach 2) 70 Grm. Anhydrid, während die Theorie 149 Grm. erwarten läfst.

Bei Reduction des Buttersäureanhydrids durch Natriumamalgam verfährt man genau so, wie ich es früher für die Reduction des Propionsäureanhydrids angegeben habe. Man verwendet ein 5 pC. Natrium enthaltendes Amalgam, welches frisch bereitet sein soll und dessen Oberfläche möglichst frei von Oxyd ist. Um die erste heftige Einwirkung etwas zu mäfsigen, befeuchtet man das Amalgam, welches in erbsengrofsen Stücken verwendet wird, zweckmäfsig zuvor mit etwas Buttersäure. Man fügt das Amalgam in kleinen Portionen zu dem Anhydrid, von welchem man auf einmal nicht

mehr als 20 Grm. in Arbeit nimmt. Für diese Menge reichen 200 Grm. des oben erwähnten Natriumamalgams aus. Die Reaction wird in einer geräumigen gläsernen Stöpselflasche vorgenommen und während der Einwirkung das Ganze mit einem hölzernen Stabe tüchtig durchgearbeitet. Während der Reaction wird von aufsen beständig mit Eiswasser gekühlt; nach Beendigung der Reaction fügt man Schnee oder Eis zu, zuletzt Wasser, und scheidet den Alkohol sammt Oelen in bekannter Weise durch Sättigen mit Potasche und Destilliren ab. Das rohe Oel wird mittelst Kali unter Luftdruck ganz nach denselben Verhältnissen, wie ich diese für die Zersetzung des benzoësauren Propyläthers angegeben, verseift; der Alkohol wird mit Potasche entwässert, fractionirt, und dabei alles unter 120° Siedende als „roher Butylalkohol" gesammelt.

Das Buttersäureanhydrid für sich reducirt, liefert verhältnifsmäfsig sehr wenig Butylalkohol, wie aus den nachfolgenden Angaben ersichtlich ist :

1) 244 Grm. Anhydrid gaben 5 Grm. Alkohol (Sdpkt. 100 bis 120°) oder 100 Anhydrid gaben 2 Alkohol.

2) 218 Grm. Anhydrid gaben 4 Grm. Alkohol (Sdpkt. 100 bis 120°) oder 100 Anhydrid gaben 1,8 Alkohol.

Wesentlich besser fällt das Resultat aus, wenn das Buttersäureanhydrid vor der Reduction mit Buttersäure vermischt wurde. Das Gleiche war früher schon für Propionsäureanhydrid ermittelt worden *). Nachstehende Tabelle gewährt eine Anschauung darüber :

	Anhydrid	Buttersäure	Auf 50 Grm. Gemisch Amalgam	rohes Oel	Verseifter roher Alkohol (100 bis 120°)	100 Grm. Anhydrid geben Alkohol
a)	122 Grm.	400 Grm.	200 Grm.	28 Grm.	10 Grm.	8 Grm.
b)	130 „	426 „	200 „	25 „	10 „	8 „

*) Diese Annalen **161**, 18.

Die zum Verdünnen des Anhydrids verwendete Buttersäure kann nahezu in gleicher Menge wieder gewonnen werden, wenn der erste alkalische Destillationsrückstand (das Sättigen der ersten Lösungen mit Potasche unterbleibt hier) mit Salzsäure neutralisirt und das zur Trockne gebrachte Salz mit gasförmiger Salzsäure zerlegt wird.

In a) erhielt ich 400 Grm.; in b) konnten 420 Grm. Buttersäure wiedergewonnen werden.

Die zum Verdünnen des Anhydrids verwendete Säure darf also, als nicht in Verlust gerathend, bei Berechnung der Ausbeute an Alkohol aus einer gegebenen Menge von Buttersäure auch nicht in Betracht gezogen werden.

Was nun die weitere Reinigung und Feststellung der Natur des so aus Buttersäureanhydrid gewonnenen Alkohols anbelangt, so lasse ich hier diejenigen Daten folgen, auf welche sich die vorläufige Notiz in diesen Annalen vom 20. August 1869 stützt.

Alles unter 120° Siedende wird nochmals mit seinem doppelten Gewichte Aetzkali und mit seinem gleichen Gewichte Wasser 6 Stunden im kochenden Wasserbade am rückfliefsenden Kühler unter häufigem Umschütteln erhitzt. Der auf Zusatz von Wasser abgeschiedene, abdestillirte, mit Potasche vollkommen entwässerte Alkohol wurde zuletzt durch 15stündiges Erhitzen mit gepulvertem Aetzbaryt in zugeschmolzenen Glasröhren bei 110 bis 120° entwässert. Man erhielt so nach dem Abdestilliren aus 20 Grm. rohem Alkohol 14 Grm. entwässerten.

Der Alkohol fing hierauf bei der ersten Dsstillation bei 114° zu sieden an, $^2/_3$ Volumtheile gingen bis 116° über und bei 119° war das Destillationskölbchen trocken.

Der so erhaltene Alkohol, Fraction 114 bis 116°, stellt eine farblose, noch ziemlich leicht bewegliche, alkoholartig, hintennach fuselig riechende Flüssigkeit dar, welche mit leuchtender Flamme brannte. Das spec. Gewicht betrug bei + 15°

0,8112 Grm. Bei — 17° wurde der Alkohol nur dickflüssig. Die gesättigte wässerige Lösung war optisch inactiv. 1 CC. Alkohol löste bei + 15° 0,3 CC. Wasser auf, und war bei gleicher Temperatur erst in 11 CC. Wasser auflöslich; dabei blieb indessen eine schwache Trübung bemerklich. Beim blofsen Erwärmen der gesättigten wässerigen Lösung scheidet sich der Alkohol nicht ab, doch geht er leicht beim Destilliren mit den Wasserdämpfen und zwar vorzugsweise zuerst über. Chlorcalcium und Potasche scheiden den Alkohol schon in der Kälte reichlich aus seiner concentrirten wässerigen Lösung ab, in der Wärme fast vollständig.

Die Analyse der Fraction 114 bis 116° gab zwar für die Zusammensetzung des Butylalkohols ziemlich zutreffende Resultate, doch war der Alkohol noch nicht vollkommen rein.

1. 0,2425 Grm. gaben 0,5735 CO_2 und 0,2970 H_2O.
2. 0,2135 Grm. gaben 0,5025 CO_2 und 0,2645 H_2O.

		Gefunden	
	Berechnet	1.	2.
C	64,86	64,55	64,14
H	13,51	13,60	13,72.

Die Jodverbindung dieses Alkohols, in gewohnter Weise argestellt undmit P_2O_5 entwässert, fing bei 115° zu sieden an. Der Siedepunkt stieg zwar bis auf 130°, aber die Hauptmenge des Jodürs ging schon etwas niedriger, nämlich zwischen 125 und 129° über. Das spec. Gewicht dieser Fraction betrug bei + 16° 1,61. Zur Analyse wurde der bei 129° übergegangene Theil verwendet, wobei sich gleichfalls zur Genüge die Zusammensetzung von Jodbutyl ergab :

1. 0,6480 Grm. gaben 0,8215 AgJ.
2. 0,6560 Grm. gaben 0,8335 AgJ.
3. 0,4355 Grm. gaben 0,4105 CO_2 und 0,1995 H_2O.

		Gefunden		
	Berechnet	1.	2.	3.
C	26,08	—	—	25,67
H	4,89	—	—	5,09
Jd	69,02	68,51	68,66	—

Um endlich das Oxydationsproduct des Alkohols kennen zu lernen, wurden 3 Grm. desselben mit 75 CC. einer 10 pC. saures chromsaures Kali enthaltenden Lösung, der man 12 Grm. englische Schwefelsäure zugesetzt hatte, vorsichtig vermischt und in einer zugeschmolzenen Glasröhre 6 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Die abdestillirte wässerige Säure hatte vollkommen den Geruch der Buttersäure das daraus dargestellte Kalksalz vollkommen die Eigenschaften des Kalksalzes der normalen Gährungsbuttersäure und die Analyse eines daraus dargestellten Silbersalzes die Zusammensetzung des buttersauren Silbers, insofern:

1. 0,4238 Grm. gaben 0,3795 CO_2 und 0,1455 H_2O.
2. 0,1150 Grm. gaben 0,0635 Ag.

	Berechnet	Gefunden
C	24,6	24,4
H	3,5	3,8
Ag	55,3	55,2.

Der durch Reduction des Buttersäureanhydrids erhaltene Alkohol war somit *normaler Butylalkohol.*

b) Reduction eines Gemenges von Chlorbutyryl und Buttersäure.

Wie man aus dem Nachfolgenden zu ersehen Gelegenheit hat, ist die Reduction eines Gemenges von Chlorbutyryl und Buttersäurehydrat eine sehr ökonomische Modification der von mir entdeckten Reduction der Fettsäureanhydride zu Alkoholen.

Hier wird das Fettsäureanhydrid gewissermafsen im Entstehungsmomente dem Reductionsmittel dargeboten.

Dafs die Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemenge von Fettsäurechlorid und Fettsäurehydrat, typisch genommen, nichts anderes ist, als die Reduction der Säureanhydride, geht aus dem Umstande hervor, dafs erstens ein solches Gemenge schon bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäure und Anhydrid bildet, und zweitens, dafs aus einem Gemenge von

Buttersäurechlorid und *Essigsäurehydrat* nicht Butylalkohol, sondern ein *Gemenge von Butylalkohol und Aethylalkohol* erhalten wird. Der Beweis, dafs es ein Anhydrid ist welches reducirt wird, nämlich das unter diesen Umständen sich bildende Acetylbutyrylanhydrid, ist hier in überzeugender Weise gegeben.

Saytzeff*) hat diese sehr zweckmäfsige und ausgiebige Modification meiner Entdeckung, die Fettsäureanhydride zu Alkoholen zu reduciren, als neues Verfahren beschrieben, wobei nur das Eine zu verwundern wäre, wenn Derselbe im August 1869**) und auch selbst im Jahre 1871 noch, die von mir bereits im Februar 1868 in diesen Annalen mitgetheilte Reduction der Fettsäureanhydride nicht gekannt hätte, wie man aus den Veröffentlichungen schliefsen mufs, in welchen meiner Versuche auch nicht im Geringsten Erwähnung gethan wird.

Bei Einwirkung der Ingredienzien, Abscheidung und Gewinnung des Alkohols verfuhr ich genau wie bei der Reduction des Buttersäureanhydrids. Auch das hier zuerst erhaltene ölige Product wird nach der dort gegebenen Methode zuerst verseift, wobei aufser Alkohol ein öliges, nicht weiter verseifbares Product entsteht, dessen Natur zu ermitteln mir nicht gelang.

Der erhaltene Alkohol war eben so wenig vollkommen rein, wie der aus Anhydrid dargestellte. Ich werde später zeigen, wie es mir in ähnlicher Weise wie bei dem künstlich bereiteten Propylalkohol gelang, die ganz reinen normalen Butylverbindungen zu erhalten.

Hier sei zunächst nur in Bezug auf die Ausbeute an Butylalkohol aus einer gegebenen Menge Buttersäure auf die

*) Zeitschrift für Chemie 1870, 105.

) Journal für praktische Chemie (N. F.) **3, 78 und 102.

nachfolgende Versuchstabelle aufmerksam gemacht. Auch hier darf die zum Verdünnen verwendete Buttersäure nicht in Betracht gezogen werden, da sie fast vollständig wiedergewonnen werden kann.

	1.	2.	3.	4.	
Chlorbutyryl	150	50	100	100	Grm.
Buttersäure	276	92	186	184	Grm.
Amalgam auf je 25 Grm. Chlorbutyryl .	550	480	320	250	Grm.
Rohes Oel	22	11	21	24	Grm.
Wiedergewonnene Buttersäure	—	—	142	158	Grm.
Alkohol nach dem Verseifen	12	7	11	15	Grm.
100 Grm. Butyrylchlorür geben Alkohol	8	14	11	15	Grm.
100 Grm. Butyrylchlorür sollen geben .	69	—	—	—	Grm.

c) Reduction der normalen Buttersäure zu Butylaldehyd und Butylalkohol.

Bei Bereitung von Butylaldehyd durch trockene Destillation eines Gemenges von ameisensaurem und buttersaurem Kalk empfiehlt es sich, auf 1 Aeq. buttersaures Salz 2 Aeq. ameisensaures zu verwenden; im Uebrigen wurde genau so verfahren, wie bei der Gewinnung von Propylaldehyd.

Da das Butylaldehyd mittlerweile von anderer Seite als rein gewonnen und beschrieben wurde, so beschränkte ich mich darauf, das mit Potasche entwässerte Aldehyd durch dreimalige Destillation im Pl. A. Nr. II vollkommen von allen über 100° siedenden Antheilen zu befreien und das so zwischen 60 und 100° übergehende Aldehyd, als im Wesentlichen aus Butylaldehyd bestehend, direct in Butylalkohol umzuwandeln.

Die Ausbeute ergiebt sich aus der nachfolgenden Versuchstabelle :

	Butters. Kalk	Aeq.	Ameisens. Kalk.	Aeq.	Aldehyd (60 bis 100°)	100 Grm. Buttersäure geben Aldehyd	Sollen geben
1)	243 Grm.	1	147 Grm.	1	30 Grm.	14 Grm.	81 Grm.
2)	1400 „	1	830 „	1	130 „	11 „	
3)	530 „	1	640 „	2	102 „	20 „	
4)	243 „	1	294 „	2	48 „	22 „	
5)	125 „	1	161 „	2	27 „	26 „	
6)	243 „	1	598 „	4	48 „	22 „	

Auch bei der Umwandlung dieses Aldehyds in Alkohol wurde so verfahren, wie bei Umwandlung des Propylaldehyds in Propylalkohol. Der mit Kali verseifte und mit Potasche entwässerte Alkohol fängt bei 80° zu sieden an, der Siedepunkt erhebt sich indessen beträchtlich. Nur die zwischen 80 und 120° siedenden Antheile wurden als roher Butylalkohol besonders aufgefangen. Dieser Theil machte etwa 88 pC. des öligen Rohproductes aus. Ueber die Ausbeute an Alkohol aus einer gegebenen Menge von Butylaldehyd giebt die nachfolgende Versuchstabelle Aufschluſs :

Aldehyd.	Lieferten Alkohol (80 bis 100°)	100 Grm. Aldehyd lieferten Alkohol	Sollten liefern
80 Grm.	35 Grm.	43 Grm.	102 Grm.
33 „	20 „	60 „	
100 „	56 „	56 „	

Die so erhaltene, zwischen 80 und 100° siedende alkoholische Substanz ist ein Gemenge von Methylalkohol, normalem Butylalkohol, Isobutylalkohol und Trimethylcarbinol.

Dieses Alkoholgemisch wurde durch Sättigen mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure zunächst in die Jodüre umgewandelt, und diese nach entsprechender Reinigung durch fractionirte Destillation im Pl. A. getrennt.

Dabei hielt man zuerst folgende Fractionen ein : bis 85°; 85 bis 96°; 96 bis 100°; 100 bis 104°; 104 bis 110°; 110 bis 115°; 115 bis 120°; 120 bis 125°; 125 bis 128°; 128 bis 131°; 131 bis 138°; über 138°; später richtete man das Hauptaugenmerk auf

die Fractionen 41 bis 46°; 97 bis 99°; 126,9 bis 127,9°; 127,9 bis 129,1°; 129,1 bis 130,1°.

Die Fraction 41 bis 46° ist *Jodmethyl.* Ich übergehe hier weitere Belege, nur darauf hinweisend, dafs das Jodmethyl durch Reduction der Ameisensäure entstanden und dafs diese Umwandlung bereits an anderer Stelle nachgewiesen wurde.

Die Fraction 97 bis 99° ist höchster Wahrscheinlichkeit nach das *Jodür des Trimethylcarbinols.* Es war eine stark gefärbte Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,52 bei + 18°, welche im Wesentlichen die Zusammensetzung des Jodbutyls besafs.

1. 0,4345 Grm. gaben 0,5220 AgJd.
2. 0,3730 Grm. gaben 0,3615 CO_2 und 0,1815 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	26,1	26,4
H	4,9	5,4
Jd	69,0	64,9.

Die nachfolgenden Versuche geben weitere Anhaltspunkte dafür, dafs dieses Jodür sich vom Trimethylcarbinol ableitet. Das Jodür wurde durch Erhitzen mit Einfach-Chlorquecksilber in Chlorür umgewandelt und die zwischen 46 und 60° siedenden Theile desselben 24 Stunden mit 5 Volumen Wasser im kochenden Wasserbade erhitzt. Das Chlorür hatte sich fast vollständig gelöst und der mittelst Potasche abgeschiedene und entwässerte Alkohol destillirte gänzlich zwischen 80 und 85°. Er war nach allen Verhältnissen in Wasser löslich und besafs den so sehr charakteristischen Geruch des Trimethylcarbinols, obgleich er selbst in einem Kältegemisch nicht fest wurde. Darauf ist indessen kein grofses Gewicht zu legen, da man weifs, wie Wasser und andere geringe Verunreinigungen hierauf einen grofsen Einflufs nehmen. Bei Oxydation des Alkohols wurde auch nicht die geringste Andeutung eines Aldehydgeruchs wahrgenommen, das saure wässerige Destillat

zeigte nur einen sehr schwachen Essiggeruch. Alle diese Umstände sprechen dafür, dafs Trimethylcarbinol vorlag; zu einem wirklich zweifellosen Beweise reichte aber die Menge der Substanz nicht aus.

Die zwischen 115 und 125° siedenden Antheile des rohen Jodürs sind im Wesentlichen *Isobutyljodür*. Durch eine nochmalige Destillation wurde alles über 123° Siedende davon getrennt und das nun zwischen 115 und 123° übergehende Jodür, nach der richtigen Vorschrift von Buttlerow, mit weingeistigem Kali in Butylen übergeführt, welches letztere in Brom aufgefangen wurde. Die Hauptmenge des erhaltenen Bromürs ging bei 148 bis 150° über und hatte somit den Siedepunkt des Isobutylenbromids. Eine Brombestimmung gab ein befriedigendes Resultat, insofern 73,2 pC. Brom gefunden wurden. Für den Beweis, dafs das bei 115 bis 125° siedende Jodür Isobutyljodür gewesen, reichten diese Beobachtungen vollkommen aus.

Der zwischen 127,9 und 129,1° siedende Antheil der Jodüre endlich war nahezu reines *normales Jodbutyl*. Es stellte eine Anfangs farblose, rasch gelb werdende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,5909 bei + 16° dar. Der c. und r. Sdpkt. berechnete sich, den beifolgenden Daten nach und bei Annahme von 128,5 als beobachteten Siedepunkt, zu 129,95°.

Es war nämlich Lftdr. 736 MM.; Lfttp. + 20°; Nr. I im Dpf. bis + 20°; T. d. a. Fd. + 27°.

C. A.	127,42	129,95°.
C. f. Dr. . . .	0,88	
C. f. a. Fd. . .	1,65	

Die Analyse ergab nachfolgende Resultate :

1. 0,6810 Grm. gaben 0,8668 AgJd.
2. 0,4275 Grm. gaben 0,5425 AgJd.

	Gefunden	
Berechnet	1.	2.
69,02 Jd	68,78	68,57.

Schliefslich sei hier ein Vergleich in Bezug auf die Ausbeute an normalem Butylalkohol aus einer gegebenen Menge von Buttersäure nach jeder der hier beschriebenen Methoden beigefügt. Ein Blick auf die folgende Tabelle lehrt, dafs die beste und zweckmäfsigste Methode die von Saytzeff beschriebene Modification der Reduction der Anhydride ist.

100 Grm. Buttersäure gaben:

60 Grm. Anhydrid.*)		22 Grm. Aldehyd	96 Grm. Chlorbutyryl.
Für sich reducirt 1,2 Grm. Alkohol (100 bis 125°)	Mit Buttersäure verdünnt 4,8 Grm. Alkohol (100 bis 125°)	12,3 Grm. Alkohol (80 bis 120°)	13,4 Grm. Alkohol (100 bis 125°)

Fünfzehnter Theil.

Die reinen normalen Butylderivate.

Bei Reindarstellung der normalen Butylderivate wurde genau derselbe Weg befolgt, welchen ich mit Vortheil für die Reindarstellung der normalen Propylderivate in Anwendung gebracht. Aus dem rohen, in verschiedener Weise aus Buttersäure erhaltenen Butylalkohol wurde zunächst durch Sättigen mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure ein Jodür bereitet, welches durch sehr sorgfältige fractionirte Destillation im Pl. A. auf den Siedepunkt 127 bis 130° gebracht wurde. Dieses Jodür diente zur Darstellung von benzoësaurem Butyläther, der seinerseits, nachdem er durch fractionirte Destillation vollkommen gereinigt war, durch Verseifen den reinen Butyl-

*) Von 100 Grm. Buttersäure werden 57 Grm. zur Darstellung von Chlorür verbraucht. Die erhaltenen 55 Grm. Butyrylchlorür geben mit 42 Grm. Buttersäure 60 Grm. Anhydrid.

alkohol lieferte. Dieser endlich diente wieder zur Darstellung anderer Butylderivate.

Butylalkohol ist eine farblose, dickliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche mit stark leuchtender Flamme brennt. Auf Papier erzeugt sie vorübergehend einen Fettfleck, riecht stark alkoholisch, hintennach deutlich fuselig, und reizt, namentlich wenn die Dämpfe der heifsen Flüssigkeit eingeathmet werden, zum Husten. 1 CC. Alkohol löst bei + 22° 0,15 CC. Wasser klar auf; zur Lösung des Alkohols sind dagegen bei + 22° 12 CC. Wasser erforderlich. Der Alkohol wird bei — 22° noch nicht fest und ist optisch inactiv. Das spec. Gewicht wurde bei + 22° zu 0,8135 gefunden, der c. und r. Sdpkt. liegt bei 116,88°. Salze, namentlich Potasche, scheiden den Alkohol zumal in der Wärme leicht aus der wässerigen Lösung ab; auch mit reinem Wasser destillirt geht er leicht mit den Wässerdämpfen über.

Die Analyse des reinen Alkohols ergab :

1. 0,2327 Grm. gaben 0,5530 CO_2 und 0,2915 H_2O.
2. 0,2397 Grm. gaben 0,5685 CO_2 und 0,2975 H_2O.

		Gefunden	
	Berechnet	1.	2.
C	64,86	64,80	64,67
H	13,51	13,92	13,79.

Darstellung. 1) Reiner, zwischen 239,5 und 240,1° siedender benzoësaurer Butyläther vom c. und r. Sdpkt. 247,32° wurde mit 1 Theil Wasser und 3 Theilen festem Kali unter Luftdruck durch 6stündiges Erhitzen im kochenden Wasserbade unter häufigem Umschütteln verseift. Der nach dem Entwässern mit geglühter Potasche zwischen 114 und 116° siedende Alkohol wurde nun 14 Stunden mit seinem gleichen Gewichte gepulvertem Aetzbaryt in zugeschmolzenen horizontal liegenden Glasröhren auf 110 bis 120° erhitzt. Der nun vollkommen entwässerte Alkohol destillirte hierauf gänzlich zwischen 115 und 117°. Die gesondert aufgefangene

Fraction 115,9 bis 116,1° wurde nun noch viermal im Pl. A. Nr. II fractionirt, wobei immer wieder die Hauptmenge bei 115,9 und 116,1° überging und gesondert aufgefangen wurde. Die oben beigefügte Analyse zeigt, dafs der Alkohol rein und wasserfrei war.

Der oben angegebene c. und r. Sdpkt. berechnet sich aus folgenden Daten : Lftdr. 738 MM.; Lfttp. + 15°; Angabe im Mittel 116°; Nr. I im Dpf. bis + 20°; T. d. a. Fd. + 36°.

C. A. 114,91
C. f. Dr. . . . . 0,82 } 116,88°.
C. f. a. Fd. . . . 1,15

2) Ein anderer Antheil reiner Butylalkohol wurde durch Verseifen eines Gemenges ganz reinen essigsauren, propionsauren und buttersauren Butyläthers erhalten. Unter Verhältnissen, wie die oben für Verseifung des Benzoësäureäthers angegebenen, gelingt die Verseifung leicht. Der erhaltene Alkohol mufste zunächst in 14 Theilen Wasser gelöst werden, um kleine Mengen unverseiften Aethers abzuscheiden. Die gänzliche Entwässerung des Alkohols geschah schliefslich wie oben. Der c. und r. Sdpkt. dieses Alkohols wurde zu 116,96° gefunden und leitet sich aus folgenden Daten ab :

Lftdr. 746 MM.; Lfttp. + 16°; Angabe 116°; Nr. I im Dpf. bis + 10°; T. d. a. Fd. + 20°.

C. A. 114,91
C. f. Dr. . . . . 0,52 } 116,96°.
C. f. a. Fd. . . . 1,53

Butylbenzoat ist eine farblose, dicke, fast geruchlose Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, von welchem sie sich bei fast gleichem spec. Gewicht 1,0000 bei + 20°, einmal innig damit vermischt nur sehr schwer trennt. Der Aether wird bei — 20° weder fest noch merklich dicker. Der c. und r. Sdpkt. liegt bei 247,32°.

Die Analyse ergab :

1. 0,2550 Grm. gaben 0,6920 CO_2 und 0,1840 H_2O.
2. 0,2610 Grm. gaben 0,7085 CO_2 und 0,1875 H_2O.

	Berechnet $C_{11}H_{14}O_2$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	74,15	74,08	74,03
H	7,86	8,01	7,98.

Darstellung. Man erhitzt Jodbutyl (Fraction 127,9 bis 130°) 5 Stunden mit etwas mehr als der theoretischen Menge benzoësaurem Silber im Oelbade auf 130 bis 140°, zieht mit reinem Aether aus, wäscht die ätherische Lösung mit Kalilauge, dann gut mit Potasche und trocknet mit geglühter Potasche. Beim Abdestilliren der ätherischen Lösung bleibt der zuerst zwischen 235 und 243° übergehende benzoësaure Butyläther. Durch sorgfältigste fractionirte Destillation im Pl. A. Nr. IV konnte etwas mehr als 50 pC. davon als gänzlich zwischen 239,5 und 240,1 siedend erhalten werden. Der Rückstand über 240,1° ist sehr unbedeutend und die Hauptmenge des Aethers destillirte wiederholt bei 240°, so dafs dieser Punkt unbedenklich als Siedepunkt angenommen werden mufs.

Der oben mitgetheilte c. und r. Sdpkt. berechnet sich aus folgenden Daten: Lftdr. 736 MM.; Lfttp. + 22°; Nr. I im Dpf. bis + 10°; T. d. a. Fd. + 30°; Angabe 240°.

C. A. 239,08
C. f. Dr. . . . . 0,88 } 247,32°.
C. f. a. Fd. . . 7,36

Butylacetat ist eine farblose, leicht bewegliche, dem essigsauren Aethyläther ähnlich riechende, ziemlich flüchtige Flüssigkeit, welche in Wasser sehr schwer löslich ist und auf demselben schwimmt. 1 Grm. Aether erfordert bei + 20° circa 90 Grm. Wasser zur Lösung. Das spec. Gewicht wurde bei + 23° zu 0,8768 gefunden. Der c. und r. Sdpkt. liegt bei 124,36°.

Die Analyse gab gut stimmende Zahlen:

1. 0,2200 Grm. gaben 0,4985 CO_2 und 0,2095 H_2O.
2. 0,2400 Grm. gaben 0,5440 CO_2 und 0,2295 H_2O.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	62,06	61,79	61,81
H	10,34	10,58	10,62

Darstellung. Man erhitzt reines Jodbutyl mit zwei Moleculen essigsaurem Silber (aus reiner Essigsäure vom c. und r. Sdpkt. 118,10°) 3 Stunden im Wasserbade und destillirt den gebildeten Aether nach Zusatz von Wasser mit den Wasserdämpfen ab. Der Aether wird sehr gut mit Wasser und Potaschelösung gewaschen, mit Potasche entwässert, destillirt, nochmals mit P_2O_5 entwässert und wieder destillirt. Er ist jodfrei. Man erhielt in einem Falle aus 24 Grm. Jodür 12 Grm. Aether; in einem zweiten Falle aus 30 Grm. Jodür 16 Grm. Aether. Der Aether geht zuerst zwischen 119 und 124° über, bei sorgfältiger fractionirter Destillation im Pl. A. Nr. II aber erhielt man bald 21 Grm. reinen, gänzlich zwischen 122,9 und 123,25° übergehenden Aether. Die Hauptmenge destillirte bei 123°.

Der oben angegebene Siedepunkt berechnet sich aus den nachfolgenden Daten: Lftdr. 748 MM.; Lfttp. + 17°; Angabe 123°; Nr. I im Dpf. bis — 8°; T. d. a. Fd. + 22°:

C. A. 121,92
C. f. Dr. . . . 0,44 } 124,36°.
C. f. a. Fd. . . 2,00

Butylpropionat stellt eine farblose, sehr angenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,8828 bei + 15° dar. Der c. und r. Sdpkt. liegt bei 145,99°.

Die Analyse ergab:

1. 0,2135 Grm. gaben 0,5035 CO_2 und 0,2120 H_2O.
2. 0,1675 Grm. gaben 0,3945 CO_2 und 0,1675 H_2O.

	Berechnet $C_7H_{14}O_2$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	64,61	64,31	64,22
H	10,77	11,03	11,11.

Darstellung. Man erhitzt 30 Grm. reines Jodbutyl mit 60 Grm. reinem propionsaurem Silber aus Propionsäure vom

c. und r. Sdpkt. 140,71° 4 Stunden im kochenden Wasserbade, destillirt den gebildeten Aether nach Zusatz von Wasser ab und reinigt und trocknet ihn wie den essigsauren Butyläther. Man erhält so aus 30 Grm. Jodbutyl 19 Grm. Aether, der bei 137° zu sieden anfängt, dessen Kochpunkt aber rasch auf 143° steigt und der bei 144° gänzlich übergegangen ist. Die Fraction 143 bis 144° wurde noch mehrmals sorgfältig im Pl. A. Nr. II fractionirt, wobei man zuletzt 14 Grm. Aether erhielt, welcher regelmäfsig wieder bei 143,9 bis 144,1° überging.

Der Siedepunkt ergab sich aus folgenden Daten: Lftdr. 747 MM.; Lfttp. + 14°; Nr. I im Dpf. bis + 60°; T. d. a. Fd. + 28°; Angabe 144°.

C. A. 143,95
C. f. Dr. . . . 0,48 } 145,99°.
C. f. a. Fd. . . . 1,56

Normaler buttersaurer Butyläther ist eine etwas dickliche, leicht mit schwach rufsender aber stark leuchtender Flamme brennende Flüssigkeit, welche schwach aber nachhaltig dem buttersauren Aethyläther fast gleich riecht, auf Papier einen nur langsam schwindenden Fettfleck erzeugt, in Wasser ganz unlöslich erscheint und bei + 12°, ein spec. Gewicht von 0,8760 besitzt. Der c. und r. Sdpkt. wurde als bei 164,77° liegend gefunden.

Die Analyse ergab:

1. 0,2525 Grm. gaben 0,6150 CO_2 und 0,2610 H_2O.
2. 0,3330 Grm. gaben 0,8095 CO_2 und 0,3415 H_2O.

	Berechnet $C_8H_{16}O_2$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	66,66	66,42	66,29
H	11,11	11,48	11,39.

Darstellung. 30 Grm. reines Jodbutyl und 60 Grm. reines buttersaures Silber aus reiner Gährungsbuttersäure vom c. und r. Sdpkt. 162,3° werden 2 Stunden im Wasserbade erhitzt und der Aether nach dem Abdestilliren mit Wasser

in bekannter Weise gereinigt und mit P_2O_5 entwässert. Man erhielt 18 Grm. jodfreien Aether, der zu $^7/_8$ zwischen 161 und 162 überging. Das Thermometer stieg nicht über 163°. Nach mehreren Destillationen im Pl. A. Nr. II ging stets die Hauptmenge bei 161,9 und 162,1 über.

Der oben angegebene Siedepunkt berechnet sich nach folgenden Daten: Lftdr. 740 MM.; Lfttp. + 10°; Nr. I im Dpf. + 20°; T. d. a. Fd. + 20°; Angabe 162°.

C. A. 160,97
C. f. Dr. . . . 0,74 } 164,77°.
C. f. a. Fd. . . 3,06

Jodbutyl ist eine Anfangs vollkommen farblose, bald schwach gelb werdende dickliche Flüssigkeit, die nicht ganz ohne Zersetzung siedet, sich dagegen am Lichte nur wenig färbt. In Wasser gänzlich unlöslich, sinkt es darin unter, da es bei + 18° ein spec. Gewicht von 1,5804 besitzt. Der c. und r. Sdpkt. wurde zu 129,82° gefunden.

Bei der Analyse ergaben:

0,3050 Grm. 0,2895 CO_2 und 0,1445 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	26,08	25,88
H	4,89	5,26.

Darstellung. Das hier analysirte und beschriebene Jodür war durch Sättigen des ganz reinen Butylalkohols (c. und r. Sdpkt. 116,88°) mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure bereitet. Das zweckmäfsig gereinigte und mit P_2O_5 entwässerte Jodür fing bei 128,5° an zu sieden und war bei 130° gänzlich übergegangen. Bei wiederholter fractionirter Destillation im Pl. A. Nr. II ging die Hauptmenge bald, auch bei wiederholten Destillationen bei 129° über.

Der c. und r. Sdpkt. berechnete sich dabei nach folgenden Daten zu 129,65°: Lftdr. 736 MM.; Lfttp. + 20°; Nr. I im Dpf. bis + 70°; T. d. a. Fd. + 33°; Angabe 129°.

C. A. 127,93
C. f. Dr. . . . 0,88 } 129,65°.
C. f. a. Fd. . . 0,84

In einem zweiten Falle war der Siedepunkt des Jodbutyls

bei fractionirter Destillation einer gröfseren Menge von Jodür aus Buttersäureanhydrid sowohl, wie aus Butyrylchlorür zu 129,97° gefunden worden.

Hierbei war Lftdr. 735 MM.; Lfttp. + 18°; Nr. I im Dpf. bis + 10°; T. d. a. Fd. + 20°; Angabe 128,2°.

C. A. 127,12
C. f. Dr. . . . 0,92 } 129,97°
C. f. a. Fd. . . 1,93

Früher fand man den c. und r. Sdpkt. des normalen Jodbutyls aus Butylaldehyd zu 129,95°.

Im Mittel dieser drei fast übereinstimmenden Ergebnisse liegt also der c. und r. Sdpkt. des normalen Jodbutyls bei 129,82°.

Chlorbutyl wird als eine farblose, stark lichtbrechende, sehr flüchtige Flüssigkeit erhalten, welche in Wasser gänzlich unlöslich ist, leicht mit grün gesäumter Flamme brennt, bei + 14° ein spec. Gewicht von 0,8972 besitzt und deren c. und r. Sdpkt. bei 77,96° liegt.

Die Analyse ergab:

1. 0,1575 Grm. gaben 0,2420 AgCl.
2. 0,2340 Grm. gaben 0,3580 AgCl.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
Cl	38,37	38,01	37,84

Darstellung. Man erhitzt 1 Theil reines Jodbutyl mit 3 Theilen Einfach-Chlorquecksilber 2 Stunden in zugeschmolzener Röhre auf 120 bis 130°, destillirt aus dem Wasserbade, wäscht und entwässert mit P_2O_5. Man erhält $^1/_3$ vom Gewichte des Jodbutyls als Chlorbutyl, welches gänzlich zwischen 76 und 79° überging. Im Pl. A. einige Mal destillirt ging stets die Hauptmenge zwischen 77,5 und 78,1° über, der gröfste Theil bei 78°.

Da hierbei Lftdr. 748 MM.; Lfttp. + 15°; Nr. I im Dpf. bis 0°; T. d. a. Fd. + 20°; Angabe 78°; so berechnet sich die obige Siedepunktsangabe wie folgt:

C. A. 76,85
C. f. Dr. . . . . 0,44 } 77,96°.
C. f. a. Fd. . . 0,67

Brombutyl; farblose, leicht bewegliche, rasch verdunstende, anderen Bromüren ganz gleich riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,2990 bei + 20°. Der c. und r. Sdpkt. liegt bei + 99,88°.

Die Brombestimmung ergab :

1. 0,5545 Grm. gaben 0,7560 AgBr.
2. 0,3920 Grm. gaben 0,5325 AgBr.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.
Br	58,39	58,01	57,71.

Darstellung. 1) Man vermischt 1 Vol. reinen Butylalkohol mit 10 Vol. wässeriger, destillirter und schwach rauchender Bromwasserstoffsäure und sättigt dieses Gemisch bei + 15° vollständig mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure *), erhitzt hierauf das Ganze in zugeschmolzenen Glasröhren 10 Stunden auf 120° und scheidet und reinigt das Bromür in bekannter Weise. Man erhält nahezu das $1^1/_2$fache vom Gewicht des Alkohols als Bromür, welches zunächst zwischen 98 bis 103° übergeht. Die Reinigung erfordert ein längeres Fractioniren und ein wiederholtes Trocknen mit P_2O_5.

Man bediente sich des Pl. A. Nr. II und hielt die nachfolgenden Fractionen ein : bis 98°; 98 bis 99,1°; 99,1 bis 100,1°; 101,1 bis 103,1° und Rückstand. Die Hauptmenge destillirte zunächst zwischen 99,1 und 100,1°, und bald ging fast Alles bei 99,5° über. Aus den anderweitigen Beobachtungen berechnete sich der c. und r. Sdpkt. hier zu 99,94°, denn Lftdr. 742 MM.;

*) Bei Darstellung gasförmiger Bromwasserstoffsäure verfährt man zweckmäßig folgendermaßen. Man giebt in einen Kolben ein Gemisch von Sand und amorphem Phosphor, in welchem der Sand bedeutend vorwaltet, überdeckt dieses befeuchtete Gemenge mit einer starken Schicht trockenen Sandes und läßt nun langsam Brom zufließen, worauf sich sofort Bromwasserstoffgas entwickelt. Das Brom kann ziemlich rasch zufließen; die dabei auftretende Feuererscheinung ist gefahrlos.

Lftp. + 15°; Nr. I im Dpf. bis + 35°; Angabe 99,5°; T. d. a. Fd. + 22°.

C. A.	98,38	
C. f. Dr. . . .	0,66	99,94°.
C. f. a. Fd. . .	0,90	

2) Man erhitzt je 12 Grm. Jodbutyl mit 20 Grm. Kupferbromid, 9 Grm. Kupferbromür und 10 CC. Wasser in zugeschmolzenen Röhren 5 Stunden auf 120 bis 130°. Das Product enthält aufser Brombutyl etwa $^1/_3$ höher siedender Bromverbindungen und ist zur Abscheidung des Brombutyls im reinen Zustande ein sehr sorgfältiges Fractioniren im Drahtnetzapparat erforderlich. Zuletzt erhielt man circa 30 pC. der theoretischen Menge als zwischen 98,5 und 99,2° siedend. Die Hauptmenge ging bei 99° über.

Mit Berücksichtigung der nachfolgenden Daten berechnet sich alsdann der c. und r. Sdpkt. des so erhaltenen Brombutyls zu 99,83°. Es war Lftdr. 735 MM.; Lftp. + 23°; Nr. I im Dpf. bis 0°; T. d. a. Fd. + 30°; Angabe 99°.

C. A.	97,89	
C. f. Dr. . . .	0,92	99,83°.
C. f. a. Fd. . .	1,02	

Der c. und r. Sdpkt. des normalen Brombutyls ergiebt sich demnach im Mittel dieser beiden übereinstimmenden Versuche zu 99,88°.

Einfach gebromtes normales Brombutyl.

Ich habe diese Substanz durch Erhitzen von je 8 Grm. normalem Brombutyl mit 9 Grm. Brom erhalten. Bei 5stündigem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 150° ist die Reaction beendigt. Das von Bromwasserstoff und Brom befreite und mit P_2O_5 entwässerte Product siedet zuerst zwischen 116 und 200°, und selbst hier blieb noch ein kleiner Rückstand. Bis 165° ging nur wenig über, von 165 bis 180° destillirte die Hauptmenge, aber immerhin beträchtlich noch war die Fraction 180 bis 200°. Durch fractionirte Destillation im Pl. A. Nr. IV zerlegte sich das Ganze ziemlich rasch

zu Gunsten einer Fraction 165 bis 170, aus welcher bald die Hauptmenge als zwischen 166 und 167 siedend erhalten werden konnte.

Diese Fraction besafs die Zusammensetzung des einfach-gebromten Brombutyls. Es ist eine farblose, schwere, in Wasser unlösliche und darin untersinkende Flüssigkeit, welche nicht reizend, sondern dem Propylenbromid vollkommen gleich riecht.

Zwei Brombestimmungen stimmten mit der Formel $C_4H_8Br_2$.

1) 0,3745 Grm. gaben 0,6465 AgBr.

2) 0,4180 Grm. gaben 0,7220 AgBr.

	Berechnet für $C_4H_8Br_2$	Gefunden 1)	Gefunden 2)
Br	74,07	73,45	73,50.

Man erkennt, dafs dem Siedepunkt nach diese Bromverbindung identisch zu sein scheint mit dem bei 166° siedenden Bromüre des Wurtz'schen *Aethylvinyls* *).

Aus Analogie dürfte man ferner annehmen, dafs ähnlich wie bei den entsprechenden Propylverbindungen auch hier das einfach-gebromte Brombutyl identisch sei mit der Bromverbindung des Butylens aus normalem Butylalkohol.

Ueber den Siedepunkt dieser Substanz aber und über anderweitige Eigenschaften des normalen Butylenbromids liegen zur Zeit leider noch keinerlei Angaben vor.

Von den vier existirenden Butylalkoholen liefern zwei, nämlich der Isobutylalkohol und das Trimethylcarbinol, nur ein und dasselbe Butylen, das bei — 6° siedende sogenannte Isobutylen **), dessen Bromverbindung nach meinen Beobachtungen bei 149° siedet.

Da nun auch das einfach-gebromte Isobutylbromür, wie später gezeigt werden wird, mit diesem Isobutylenbromid identisch ist und dem einfach-gebromten Bromür des Trimethylcarbinols eine andere Lagerungsformel als dem Isobutylenbromid :

*) Diese Annalen **152**, 21.

**) Zeitschrift für Chemie 1870, 236.

Isobutylenbromid Bromür des Trimethylcarbinols

$$CBr\begin{cases}(CH_3)_2\\CH_2Br\end{cases} \qquad CBr\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$$

gar nicht zukommen kann; so ergiebt sich, dafs in allen nur denkbaren Fällen sich vom Isobutylalkohol und dem Trimethylcarbinol nur eine einzige Verbindung $C_4H_8Br_2$ ableitet, das bei 149° siedende Isobutylenbromid.

Weniger klar verhält es sich nun mit den entsprechenden Derivaten des normalen Butylalkohols und des Butylenhydrats.

Das letztere, das Butylenhydrat oder das Aethylmethylcarbinol, liefert ein bei + 1° siedendes Butylen, welches sich mit Brom zu einem bei 158° siedenden Bromid, mit Jodwasserstoff aber wieder zu dem Jodür des Butylenhydrats vereinigt*). Damit identisch ist das Methylallyl von Wurtz**), welches mit Brom dieselbe bei 156 bis 159° siedende Verbindung, und mit Jodwasserstoff gleichfalls die Jodverbindung des Butylenhydrats liefert.

Gesetzt, die Lagerungsformel des Jodallyls sei diese:

$$\begin{matrix}CH_2\\CH\\CH.Jd\end{matrix},$$

so wäre die Lagerungsformel des Methylallyls, falls keine Isomerisirung während dessen Bildung stattfindet, die folgende:

$$\begin{matrix}CH_2\\CH\\CH.CH_3\end{matrix}.$$

Dieselbe Formel aber müfsten wir auch für das Butylen des Butylenhydrats oder des Aethylmethylcarbinols wählen:

Aethylmethylcarbinoljodür — β-Butylen

$$\begin{matrix}CH_3\\CH\ Jd\\CH\ H\\CH_3\end{matrix} - HJd = \begin{matrix}CH_2\\CH\\CH\\CH_3\end{matrix}.$$

*) Diese Annalen **150**, 109 bis 110.

) Daselbst **144, 234.

Der normale Butylalkohol liefert ein Butylen, dessen Siedepunkt noch unbekannt und dessen Bromverbindung gleichfalls noch nicht dargestellt ist. Man weifs nur, dafs es mit Jodwasserstoffsäure die Jodverbindung des Butylenhydrats liefert und beim Behandeln mit dem Hydrate der unterchlorigen Säure gleichfalls in Aethylmethylcarbinol übergeht *).

Ganz gleich aber verhält sich das ganz bestimmt vom Butylen des Butylenhydrats verschiedene Aethylvinyl **), welches bei — 5° siedet, mit Jodwasserstoff das Jodür des Butylenhydrats liefert, mit unterchloriger Säure denselben Alkohol und mit Brom ein bei 166° siedendes Bromid.

Ist die Lagerungsformel des Bromvinyls diese :

$$\begin{matrix} CHBr \\ CH_2 \end{matrix},$$

so wäre die Lagerungsformel des Aethylvinyls, falls bei dessen Bildung keine Isomerisirung stattfindet, die nachfolgende :

$$\begin{matrix} CH.(CH_2.CH_3) \\ CH_2 \end{matrix},$$

was aber auch zugleich die Lagerungsformel des Butylens aus normalem Jodbutyl ist :

normales Jodbutyl — *α*-Butylen

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH\,H \\ CH_2\,Jd \end{matrix} - HJd = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH \\ CH_2 \end{matrix}.$$

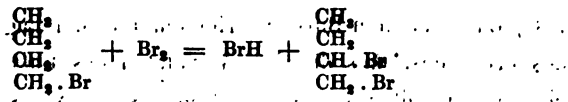
Es liegen also bestimmte Gründe, thatsächliche und theoretische vor, die Annahme zu machen, das Aethylvinyl und das Butylen aus normalem Butylalkohol (das normale oder *α*-Butylen) seien identisch und die Bromverbindung des normalen Butylens sei jenes bei 166° siedende Bromid.

Daraus würde nun endlich noch weiter folgen, dafs das einfach-gebromte normale Brombutyl, als somit mit dem nor-

*) Journal für praktische Chemie (N. F.) **8**, 88.

) Diese Annalen **152, 21.

malen Butylenbromid identisch, nach folgender Gleichung entstehe :



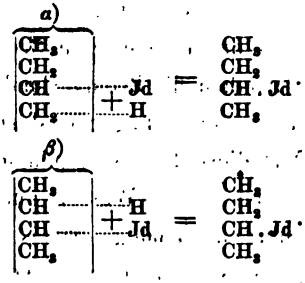
Von den vier isomeren Butylalkoholen würden sich demnach im Ganzen nur drei untereinander isomere Butylene ableiten, nämlich :

1) Das α- oder normale Butylen, aus dem normalen Butylalkohol.

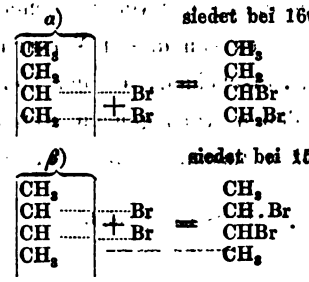
2) Das β-Butylen, aus dem Butylenhydrat oder Aethylmethylcarbinol.

3) Das γ- oder Isobutylen, aus dem Isobutylalkohol und aus dem Trimethylcarbinol.

Das α- und β-Butylen verhalten sich gegen Jodwasserstoff insofern gleich, als aus beiden unter diesen Umständen die Jodverbindung des Aethylmethylcarbinols entsteht :



Gegen Brom verhalten sich beide Modificationen verschieden, insofern untereinander verschiedene Bromverbindungen entstehen :



Fafst man das Butylen als methylirtes Propylen auf, so lehrt ein Vergleich zwischen der Lagerungsformel der drei bis jetzt bekannten Butylenvarietäten und der Lagerungsformel des Propylens, dafs die drei Varietäten des Butylens den drei einfachsten Fällen von Substitution des Propylens entsprechen, insofern das Propylen drei Kohlenwasserstoffgruppen enthält, und durch Substitution von Wasserstoff durch Methyl in der ersten, zweiten oder dritten Kohlenwasserstoffgruppe des Propylens eben die drei bekannten Modificationen des Butylens entstehen :

Propylen :

1) CH_3
2) CH .
3) CH_2

Durch Substitution in der 1. Gruppe entsteht	Durch Subst. in der 3. Gruppe	Durch Subst. in der 2. Gruppe
Butylen :		
α)	β)	γ)
$CH_2(CH_3)$	CH_3	CH_2
CH	CH	$C(CH_3)$
CH_2 ;	$CH(CH_3)$;	CH_2 .

Man erkennt, dafs nur eine einzige Bromverbindung von der Formel $C_4H_8Br_2$, nämlich die Bromverbindung des α-Butylens, eine wirklich homologe Lagerungsform mit dem Propylenbromid hat. Nur diese Bromverbindung wird sich demnach in ihrem Verhalten gegen Wasser und Jodwasserstoffsäure dem Propylenbromid analog erweisen, während die anderen Butylenbromide sich mehr oder weniger abweichend verhalten dürften.

Man erkennt daraus, wie wichtig eine weitere genauere vergleichende Untersuchung der verschiedenen Butylenbromide sein dürfte, und dafs es von diesen Versuchen in der Folge abhängen wird, zu entscheiden, ob der hier gemachte Versuch, die verschiedenen vorliegenden Kenntnisse zu einem übersichtlichen Ganzen zusammenzufassen, sich als zutreffend erweisen wird.

(Fortsetzung folgt.)

Untersuchungen aus dem Universitäts-Laboratorium in Erlangen.

(Eingelaufen den 18. December 1871.)

I. Ueber einige Derivate des Butyrons;

von Dr. *C. M. Kurtz.*

Zur Darstellung des Butyrons wurde ein Pfund gereinigte Buttersäure nach vorgängiger starker Verdünnung mit Kalkmilch neutralisirt und die Lösung eingedampft. Das sich beim Abdampfen ausscheidende Calciumbutyrat wurde abgeschöpft und getrocknet. Hierauf wurde es in Portionen von 10 bis 20 Grm. aus kleinen Glasretorten (später aus einem kleinen kupfernen Kolben) der trockenen Destillation unterworfen. Das Destillat war ein gelbliches Liquidum, das auf wenigem mit übergegangenem Wasser schwamm, während hauptsächlich gegen das Ende der Destillation ein mit hellleuchtender Flamme brennendes Gas, wahrscheinlich *Butylen* auftrat.

Die Gesammtausbeute war gut zu nennen. Ich erhielt etwa 400 CC. Rohproduct. Das ölige Destillat, neben Butyron andere Ketone enthaltend, wurde von dem Wasser mittelst des Scheidetrichters getrennt, und hierauf zur Reinigung von anderen Producten mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt. Allein trotz öfter wiederholten lebhaften Schüttelns und nach mehrstündigem Stehenlassen der Mischung im Keller hatte sich nur eine verhältnifsmäfsig geringe Menge von Krystallen in der Flüssigkeit ausgeschieden. Die Krystalle, auf einem Filter gesammelt, wurden mit Natriumcarbonat zersetzt, wobei sich eine ölige Schicht des Ketons abschied, welche durch den Scheidetrichter

getrennt, mit geschmolzenem Kaliumcarbonat entwässert und hierauf rectificirt wurde. Sie destillirte von + 75 bis 105° bis zum letzten Tropfen; konnte demnach unmöglich Butyron sein, sondern war offenbar das *Butyral* Chancel's*), das nach den Untersuchungen Limpricht's, Friedel's, Grimm's u. A. wohl als ein Gemenge von *Methyläthylketon* und *Methylpropylketon* zu betrachten ist. Da ich auf diese Weise nicht zum Ziele kam, so behandelte ich das Destillat mit saurem schwefligsaurem Ammoniak *in statu nascendi*, indem ich es zuerst mit feuchtem Ammoniakgas und dann mit feuchtem Schwefligsäuregas sättigte, welche Methode bei dem *Nonylmethylketon* **) so gute Dienste leistete. Allein auch hier war der Erfolg ein negativer. Grimm gelang übrigens die Darstellung der Butyron-Doppelverbindung ebenfalls nicht, und es scheint die von ihm ausgesprochene Ansicht, dafs nur solche Ketone, welche die Methylgruppe enthalten, im Stande seien, die sauren schwefligsauren Doppelverbindungen einzugehen, einigen Boden zu haben. Jedenfalls geht bei den einen die Vereinigung ungleich leichter von Statten, wie bei den anderen, und ist auch anderen Chemikern (Freund, Ebersbach) die Darstellung der Doppelverbindungen mit die Methylgruppe nicht enthaltenden Ketonen nicht gelungen.

Es wurde daher von weiteren Versuchen in dieser Richtung abgesehen und der Weg der fractionirten Destillation betreten. Das rohe Butyron begann bei 80° zu sieden; es gingen aber bis zu 125° nur wenige Tropfen über. Die Hauptmasse destillirte zwischen 125 und 145°, dann stieg das Thermometer rasch und liefs bei 200° noch einige Cubik-

*) N. J. Pharm. **7**, 113.

) Gorup-Besanez und Grimm, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2, 521 und diese Annalen **157**, 277.

centimeter eines schwerflüssigen öligen Liquidums von unangenehmem Geruch übergehen, welches ich nicht weiter berücksichtigte. Bei wiederholter Rectification des unter 145° übergegangenen Antheils liefs sich leicht eine Parthie isoliren, welche zwischen 139 und 144° überging und alle Eigenschaften des von Chancel erhaltenen Butyrons zeigte. Es war eine wasserhelle Flüssigkeit, von starkem Lichtbrechungsvermögen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Es brannte mit heller Flamme, war leicht entzündlich, entflammte sich auf Chromsäure getropft und hatte bei 20° das specifische Gewicht 0,82. Eine Probe des genau bei 144° siedenden Antheils (Siedepunkt des Chancel'schen Butyrons) wurde der Analyse unterworfen.

0,239 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff 0,643 Kohlensäure = 0,1753 C, und 0,275 Wasser = 0,0305 H.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	73,68	73,37
H_{14}	14	12,28	12,76
O	16	14,04	—
Butyron	114	100,00.	

Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure auf Butyron.

Kocht man Butyron mit einem Oxydationsgemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure zwei bis drei Stunden lang am aufsteigenden Kühler und destillirt dann ab, so erhält man ein nach Buttersäure riechendes saures Destillat. Dasselbe wurde mit Calciumcarbonat neutralisirt und die Lösung abgedampft. Es blieb ein Salzgemenge, welches in kaltem Wasser löslicher war wie in heifsem. Die Lösung wurde mit Silbernitrat der fractionirten Fällung unterworfen.

Die gut getrockneten Niederschläge gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,157 Grm. Silbersalz gaben 0,087 Ag, entsprechend 55,41 pC. Silber.
II. 0,094 Grm. Silbersalz gaben 0,054 Ag = 57,48 pC. Silber.
III. 0,342 Grm. Silbersalz gaben 0,200 Ag = 58,47 pC. Silber.
IV. 0,280 Grm. Silbersalz gaben 0,169 Ag = 59,71 pC. Silber.

Das *Silberbutyrat* $C_4H_7AgO_2$ verlangt 55,38 pC. Silber, das *Silberpropionat* $C_3H_5AgO_2$ enthält 59,66 pC. Silber.

Die Oxydationsproducte des Butyrons sind demnach die nach dem Popoff'schen Oxydationsgesetz *) zu erwartenden, nämlich *Propionsäure* und *Buttersäure*.

Einwirkung der Salpetersäure auf Butyron.

Als Chancel **) Salpetersäure auf sein Butyron einwirken liefs, erhielt er eine ölige Nitrosäure, welche er für *Nitrobutter*säure hielt. In Folge einer zweiten Untersuchung dagegen, die er gemeinschaftlich mit Laurent***) ausführte, erklärte er die Säure für *Nitropropion*säure. Die an beiden Orten angegebenen Eigenschaften der Säure harmoniren auffallend wenig, so dafs eine nochmalige Untersuchung der Säure nicht uninteressant schien.

Zur Darstellung der Nitropropionsäure übergiefst man in einer geräumigen Retorte 10 bis 20 Grm. Butyron mit dem gleichen Gewichte starker käuflicher Salpetersäure. Das Butyron erhebt sich Anfangs an die Oberfläche der Säure, färbt sich gelb, dann grün, und plötzlich stellt sich eine äufserst heftige Reaction ein, unter Ausstofsung von viel Untersalpetersäure und eigenthümlich ätherartig riechender

*) Zeitschrift für Chemie 4, 619.
**) Diese Annalen 52, 295.
***) Daselbst 64, 331.

Dämpfe. Wenn die Reaction zu Ende ist, bemerkt man am Boden des Gefäfses eine schwere ölige Flüssigkeit. Man giefst die obenstehende Flüssigkeit ab und hierauf das ölige Product in viel Wasser und trennt rasch mittelst des Scheidetrichters.

Die so erhaltene Säure ist ein gelbes öliges Liquidum von eigenthümlichem Geruch, schwerer als Wasser und darin unlöslich, löslich in Alkohol, leicht entzündlich und mit heller Flamme brennend. Unter Wasser scheint es sich allmälig zu zersetzen unter Ausstofsung eines Dampfes, dessen Geruch an Chlorpikrin erinnert, Nasen und Augen heftig angreift und es sehr erschwert, es abzuheben.

Nitropropionsaure Salze. — Da eine Reinigung der freien Säure wenig Aussicht auf Erfolg bot, wurden die nach den vorhandenen Angaben gut charakterisirten Salze dargestellt.

Nitropropionsaures Kalium. — Versetzt man Nitropropionsäure mit Alkohol und setzt dann alkoholische Kalilösung hinzu, so erwärmt sich die Flüssigkeit und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei goldgelber Flitter. Dieselben wurden abgepreſst und aus Wasser umkrystallisirt, woraus sie in schönen seideglänzenden Krystallaggregaten anschossen. Sie sind in Alkohol schwer löslich, ziemlich leicht löslich aber in Wasser, auch schon in kaltem. Die wässerige Lösung des Salzes giebt mit Bleiacetat einen schmutzig gelben, mit Kupfervitriol einen hellgrünen Niederschlag. Beim Erhitzen verpufft es wie Schiefspulver und detonirt durch den Schlag. Säuren scheiden aus der Lösung die Nitropropionsäure wieder ab. In seiner ersten Abhandlung giebt Chancel als gemeinschaftliches Merkmal der Salze der damals noch für Nitrobuttersäure gehaltenen Säure an, dafs sie sich bei einer 100° nahen Temperatur mit einer kleinen Explosion entzündeten.

In Folge seiner zweiten Untersuchung dagegen sagt er, dafs sich das Kalisalz der Nitropropionsäure bis auf 140°

erhitzen lasse, ohne sich zu zersetzen, dafs es bei eben dieser Temperatur sein Krystallwasser verliere (10 pC.) und bei 142 bis 143° verpuffe. Eine auffallende Nähe des wasserfreien und verpuffenden Punktes, die ich durchaus nicht bestätigen konnte. Denn entweder explodirten mir die Proben wenige Grade über 100°, oder sie explodirten nicht, verloren dann aber bis 120° schon an die 30 pC. an Gewicht und hinterliefsen bis auf 130 bis 140° erhitzt eine zusammengesinterte schmierige Masse, die kaum mehr Spuren von Verpuffung zeigte. Demnach wäre die erste Angabe Chancel's als die richtigere zu betrachten.

Die Analyse des Kalisalzes gab folgende Data:

I. 0,399 Grm. Substanz gaben 0,198 K_2SO_4, entsprechend 0,0889 K = 22,28 pC. Kalium.

II. 0,266 Grm. Substanz gaben 0,132 K_2SO_4, entsprechend 0,05926 K = 22,28 pC. Kalium.

III. 0,521 Grm. gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 0,386 CO_2, entsprechend 0,10527 C = 20,20 pC. Kohlenstoff, und 0,143 H_2O, entsprechend 0,01577 H = 3,05 pC. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_3	36	20,56	20,20
H_4	6	3,42	3,05
N	14	7,95	—
O_5	80	45,69	—
K	39,1	22,33	22,28
	175,1	100,00.	

Der von Chancel und Laurent aufgestellten Formel nach verlangt das Salz $C_3H_4NO_2KO_2 + H_2O$ die oben berechneten procentischen Werthe, die mit den von mir gefundenen gut stimmen.

Nitropropionsaures Ammonium. — Dieses Salz entsteht unter ganz analogen Bedingungen, wie das Kaliumsalz und besafs alle von Chancel angegebenen Eigenschaften. In wässeriger Lösung soll es nach des Letzteren Angabe durch

Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Ich erhielt bei dieser Behandlung wenige Kryställchen, die zu weiterer genauerer Untersuchung nicht hinreichten, die aber bei ihrer grofsen Löslichkeit in kaltem Wasser und in Alkohol nicht wohl das zu erwartende Alanin sein konnten.

Nitropropionsaures Silber. — Es entsteht durch Fällung von salpetersaurem Silber mit der Lösung von nitropropionsaurem Kalium und stellt einen gelben krystallinischen Niederschlag dar, der am Lichte durch Reduction rasch violett wird. Beim Erhitzen verpufft er lebhaft und detonirt beim Schlag wie Nitromannit. In Wasser ist das Salz ziemlich schwer löslich. Nach Chancel soll es Krystallwasser enthalten. Es ist mir jedoch nicht gelungen, solches zu bestimmen; denn das Salz giebt weit unter 100° schon Untersalpetersäure aus und explodirt bei etwa 100°. Nach Chancel's Angabe soll es basisch-nitropropionsaures Silber sein, und soll sich beim Kochen mit Wasser Silberoxyd niederschlagen und neutrales Salz in Lösung gehen. Damit stimmen meine Beobachtungen nicht überein. Stets erhielt ich bei dieser Behandlung schöne Silberspiegel, in Folge einer tiefer eingreifenden Reduction.

Meine Erfahrungen stimmen demnach nur theilweise mit jenen von Chancel und Laurent überein. Sicher ist es, dafs bei der Behandlung des Butyrons mit Salpetersäure eine Nitrosäure gebildet wird, deren Zusammensetzung mit jener der Nitropropionsäure übereinstimmt; ob aber dieser Säure wirklich die Constitution der Nitropropionsäure zukommt, mufs weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Auffallend bleibt es immerhin, dafs von keiner der übrigen flüchtigen fetten Säuren eine Nitrosäure bekannt ist, so dafs demnach die Propionsäure in dieser Beziehung ganz vereinzelt dastünde. Zunächst wäre es von Interesse, das Propion und Valeron der gleichen Behandlung zu unterwerfen und die dabei auftretenden Producte zu studiren.

Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Butyron.

Vermöge des Charakters des Butyrons als Keton liefs sich erwarten, dafs dasselbe durch nascirenden Wasserstoff gleich den übrigen Ketonen in einen *secundären Alkohol* übergehen würde nach dem Schema:

$$\begin{Bmatrix} C_3H_7 \\ CO \\ C_3H_7 \end{Bmatrix} + 2H = \begin{Bmatrix} C_3H_7 \\ CH(OH) \\ C_3H_7 \end{Bmatrix}$$

Butyron — secundärer Heptylalkohol.

Da die Unlöslichkeit des Butyrons einen Erfolg durch Anwendung von Zink in Berührung mit einer Säure oder Base nicht erwarten liefs, wurde die für solche Fälle von Friedel *) empfohlene Methode in Anwendung gezogen. Es wurde nämlich das Butyron mit wenig Wasser geschichtet und Natrium in kleinen Stücken eingetragen. Die Einwirkung ging ziemlich lebhaft von Statten, die Flüssigkeit erwärmte sich, und der angenehme Geruch des Butyrons verschwand, um einem mehr stechenden Platz zu machen. Als eine weitere Veränderung nicht mehr bemerkt wurde, wurde die ölförmige Schicht abgenommen und destillirt, wobei es sich zeigte, dafs sich der Siedepunkt geändert hatte und gestiegen war. Das Destillat, welches Anfangs etwas Wasser mitgeführt hatte, wurde abermals mit Natrium behandelt, bis der Siedepunkt ziemlich constant und das Product durch Abdestilliren über kleine Stückchen Natrium, welches den Alkohol nicht weiter angreift, wasserfrei geworden war. So oft das Product unter dieser Behandlung fractionirt wurde, ging der gröfste Theil desselben bei etwa 150° über; dann stieg das Thermometer rasch bis 260°, wobei eine dicke ölige Flüssigkeit überging, die theilweise schon in der Kühlröhre krystallinisch erstarrte. Aus der Analogie mit den übrigen Ketonen zu schliefsen, war

*) Zeitschrift für Chemie 12, 485.

dieſs das zu erwartende *Butyron-Pinakon* und wurde deshalb jedesmal für sich zurückbehalten.

Das bei 150° siedende Product wurde genau rectificirt; es ging bis auf wenige Tropfen zwischen 149 und 150° über. Es ist zähflüssiger wie Butyron, von etwas stechendem Geruch, in Wasser wenig, in Alkohol in allen Verhältnissen löslich. Sein specifisches Gewicht wurde bei 25° = 0,814 gefunden.

Mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt gaben:

I. 0,232 Grm. Substanz 0,616 CO_2, entsprechend 0,16427 C = 72,41 pC., und 0,295 H_2O, entsprechend 0,03277 H = 14,12 pC.

II. 0,393 Grm. 1,045 CO_2, entsprechend 0,285 C = 72,52 pC., und 0,493 H_2O, entsprechend 0,05483 H = 13,82 pC.

III. 0,242 Grm. 0,643 CO_2, entsprechend 0,17536 C = 72,46 pC., und 0,304 H_2O, entsprechend 0,03378 H = 13,95 pC.

	Berechnet		Gefunden		
C_7	84	72,42	72,41	72,52	72,46
H_{16}	16	13,80	14,12	13,82	13,95
O	16	13,78	—	—	—
	116	100,00.			

Diese Zahlen stimmen, wie man sieht, mit der Zusammensetzung eines *Heptylalkohols*. Dafs ein solcher wirklich vorlag, lehrt nachstehende Beobachtung.

Wird das gereinigte Product der Einwirkung des Wasserstoffs auf Butyron mit dem Oxydationsgemisch von dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure gekocht, so macht sich alsbald der charakteristische Geruch des Butyrons geltend. Das regenerirte Butyron wurde abdestillirt und nachdem es sorgfältig getrocknet war, der Elementaranalyse unterworfen.

0,194 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 0,521 CO_2, entsprechend 0,1421 C = 73,25 pC., und 0,2165 H_2O, entsprechend 0,02405 H = 12,40 pC.

		Berechnet	Gefunden
C_7	84	73,68	73,25
H_{14}	14	12,28	12,40
O	16	14,04	—
Butyron	114	100,00.	

Durch die Behandlung des Butyrons mit nascirendem Wasserstoff entsteht demnach ein secundärer Alkohol: *Pseudoheptylalkohol*, über dessen Constitution seiner Entstehung und seinem Verhalten zu Oxydationsgemischen nach kein Zweifel bestehen kann. Seine Structur wird ausgedrückt durch die Formel

$$\begin{cases} C_3H_7 \\ CH(OH). \\ C_3H_7 \end{cases}$$

Aufser dem für den normalen Heptylalkohol gehaltenen Oenanthylalkohol sind von Schorlemmer*) aus Heptanen des Steinöls, der Azelainsäure und aus Aethylamyl durch Synthese verschiedene Heptylalkohole erhalten worden, die jedoch nach ihren Siedepunkten und nach ihrem Verhalten (sie sieden um etwa 14 bis 15° höher und geben bei der Oxydation zum Theil Oenanthylsäure) von dem von mir dargestellten Heptylalkohol bestimmt verschieden sind. Der um etwa 14° niedrigere Siedepunkt des letzteren, sowie sein Verhalten bei der Oxydation charakterisiren ihn ebenfalls als secundären Alkohol.

Leider reichte die geringe Menge des Materials nicht hin, um weitere Derivate desselben darzustellen, doch wurde ein Versuch zur Darstellung des Jodürs gemacht.

Pseudoheptyljodür. — Behandelt man den Pseudoheptylalkohol mit Jod und nachher mit Phosphor in bekannter Weise, so erhält man Pseudoheptyljodür. Dasselbe ist schwerer als Wasser und hat das specifische Gewicht von

*) Diese Annalen **136**, 257.

1,20 bei 20°. Zur Entfernung des Phosphors mit Jod und zur Beseitigung des überschüssigen Jods mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt ist es farblos, bräunt sich aber ungemein rasch am Lichte und destillirt gegen 180°, aber nicht ohne partielle Zersetzung, denn das Destillat ist stark braun gefärbt. Der Geruch desselben ist unangenehm, an Jodallyl erinnernd. Durch verdünnte Alkalien wurde es rasch zersetzt und gab schon in der Kälte Jod an Silbersalpeter ab.

Die Formel $C_7H_{13}J$ verlangt 56,19 pC. Jod. Eine nach der Carius'schen Methode vorgenommene Jodbestimmung mit 0,308 Grm. Substanz gab 0,267 Jodsilber, entsprechend 47,72 pC. Jod. Die leichte Zersetzbarkeit dieses Jodürs erklärt die Differenz zur Genüge.

Butyronpinakon.

Wie schon früher bemerkt, beschränkt sich die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf das Butyron nicht auf die Bildung des Pseudoalkohols, sondern es tritt dabei ein Pinakon auf, welches wie in allen ähnlichen Fällen dadurch entsteht, dafs ein Molecul Wasserstoff in zwei Molecule Keton eintritt und dieselben verankert, in dem vorliegenden Fall nach der Gleichung:

$$2(C_7H_{14}O) + 2H = C_{14}H_{30}O_2.$$

Wenn bei 150° der Pseudoheptylalkohol übergegangen ist, so steigt das Thermometer rasch auf 260° und es geht ein dickes Oel über, welches theilweise schon im Kühlrohr erstarrt. Die Flüssigkeit setzt im Laufe einiger Tage eine Menge schöner Krystalle ab und erstarrt schliefslich ganz. Tüchtig abgepreſst und getrocknet wurden sie mit Kupferoxyd und Sauerstoff der Elementaranalyse unterworfen und es gaben:

0,347 Grm. Substanz 0,934 CO_2, entsprechend 0,25477 C = 73,41 pC., und 0,402 H_2O, entsprechend 0,04477 H = 12,09 pC.

Da der gefundene Kohlenstoffgehalt dem berechneten gegenüber zu hoch, der Wasserstoffgehalt dagegen zu niedr-

war, wurde das Pinakon aus Alkohol umkrystallisirt, nochmals durch tüchtiges Pressen gereinigt und abermals der Analyse unterworfen. Die nun erhaltenen Zahlen zeigten die gewünschte Uebereinstimmung. Es gaben nämlich:

0,197 Grm. Substanz 0,526 CO_2 und 0,232 Wasser, entsprechend 0,1435 C und 0,02578 H.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	168	73,040	72,82
H_{30}	30	13,045	13,08
O_2	32	13,915	—
	230	100,000.	

Das Butyron-Pinakon hat in Geruch und Aussehen viel Aehnlichkeit mit Campher. Sein specifisches Gewicht wurde bei $20^0 = 0{,}87$ gefunden, sein Schmelzpunkt bei 68^0, sein Erstarrungspunkt bei 57^0. Es ist löslich in Alkohol und Aether. Eine Hydratbildung, wie sie beim Pinakon des Dimethylketons stattfindet, konnte ich nicht beobachten; es ist im Gegentheil in Wasser nur sehr wenig löslich. Durch ein Oxydationsgemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird es wie seine Homologen in das Keton zurückverwandelt.

Einwirkung von Chlor und von Phosphorchlorid auf Butyron.

Leitet man trockenes Chlorgas in Butyron, so findet energische Absorption unter Erwärmung und Ausstofsung von Salzsäuredämpfen statt. Man erhält schliefslich eine unangenehm stechend riechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von 1,3 spec. Gewicht, die sich aber leider nicht ohne Zersetzung destilliren läfst. Auch von selbst zersetzt sie sich in kurzer Zeit unter bedeutender Selbsterhitzung, Salzsäure- und Chlordämpfe ausstofsend. Nicht besseren Erfolg hatte die Behandlung des Butyrons mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure. Das Product war seinen Eigenschaften nach dasselbe und es gelang eben so wenig, es rein darzustellen.

Die Einwirkung von Phosphorchlorid wurde ebenfalls versucht. Die Reaction war hier ebenfalls eine sehr lebhafte, allein es gelang nicht, das erhaltene Product von Phosphoroxychlorid ohne so bedeutenden Verlust zu befreien, dafs eine nähere Untersuchung desselben möglich gewesen wäre. Chancel (a. a. O.) will auf letztere Weise eine Verbindung $C_7H_{13}Cl$ erhalten haben, welche bei 116° siede *(Chlorbutyrène)*. Gmelin *) hält es für wahrscheinlich, dafs dieses Chlorbutyrène mit dem gechlorten Butyral identisch sei, welches aber schon bei 100° sieden soll. Friedel **) will zwei Producte der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Butyron erhalten haben: ein zwischen 135 und 150° siedendes $C_7H_{13}Cl$, und ein zwischen 160 und 180° siedendes $C_7H_{14}Cl_2$, welches sich aber bei der Destillation zersetze. Es gelang mir nicht, diese Körper zu erhalten.

Mangel an Zeit und an Material verhinderten mich, diese Beobachtungen weiter auszudehnen. So unvollständig sie aber auch sind, so dürften sie doch dazu dienen, eingehenderen Untersuchungen die Wege zu ebnen.

*) Gmelin, Handbuch 5, 279.

**) Ann. chim. phys. [4] 16, 358.

II. Ueber Allylsulfonsäure und einige ihrer Salze; von Dr. *A. v. Rad*.

Es stand zu erwarten, dafs die Darstellung der bislang unbekannten Allylsulfonsäure, nach der von A. Strecker*) angegebenen und von ihm und Anderen mit Erfolg benutzten allgemeinen Methode der Darstellung von Sulfonsäuren, durch Behandlung der Jodüre nämlich mit neutralem schwefligsaurem Kalium, gelingen werde. Nachstehende Versuche lehren aber, dafs die Gewinnung der Säure und ihrer Salze auf mancherlei Schwierigkeiten stofsen, wenn man diese sonst so vielfach bewährte Methode dabei in Anwendung bringt.

Eine concentrirte Lösung von neutralem schwefligsaurem Kali, 40 Grm. des Salzes enthaltend, wurde mit einer gleichen Menge Jodallyl, welches von Pseudopropyljodür frei befunden wurde, in einer Retorte, welche mit einem umgekehrten Kühlapparate in Verbindung stand, so lange zum Kochen erhitzt, bis keine öligen Tröpfchen von Jodallyl mehr bemerkbar waren. Diese vollständige Beendigung der Einwirkung beider Substanzen trat für oben angegebene Quantität Jodallyl nach einer Zeitdauer von 9 bis 10 Stunden ein, und es erschien dann der Retorteninhalt als eine klare, etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft wurde. Der krystallinische Rückstand wurde dann längere Zeit mit starkem Alkohol ausgekocht, der Auszug filtrirt und das Filtrat zum Erkalten stehen gelassen. Nach dem Erkalten zeigte sich in der Flüssigkeit ein weifses Salz suspendirt. Durch Filtration wurde dasselbe von der Mutterlauge getrennt und mit kaltem Alkohol auf dem Filter ausgewaschen. Im feuchten Zustande war das erhaltene Salz sehr

*) Diese Annalen **148**, 90.

voluminös, verlief aber beim Trocknen zu einer schmierigen Masse, welche spröd und nach dem Trocknen und nach dem Zerreiben ein weisses Pulver darstellte. Dasselbe war sehr leicht löslich in Wasser und zeigte neutrale Reaction. Eine Prüfung auf Jod ergab dessen Anwesenheit. Nach längerem Trocknen bei 100° wurde das Salz der Analyse unterworfen, welche Folgendes ergab:

Kaliumbestimmung:

0,313 Grm. Substanz gaben 0,166 schwefelsaures Kali = 0,07452 Kalium = 23,7 pC. Kalium.

Schwefelbestimmung

0,544 Grm. Substanz gaben 0,421 schwefelsauren Baryt = 0,05782 Schwefel = 10,6 pC. Schwefel.

Jodbestimmung

0,5005 Grm. Substanz gaben 0,334 Jodsilber = 0,1800 Jod = 35,9 pC. Jod.

0,3485 Grm. Substanz gaben 0,231 Jodsilber = 0,1248 Jod = 35,8 pC. Jod.

Vergleicht man nun die durch die Analyse gefundenen Zahlen mit den für ein Doppelsalz, gebildet von einem Aequivalent allylsulfonsaurem Kali und einem Aequivalent Jodkalium berechneten Werthen, so zeigt sich durchaus keine Uebereinstimmung, was aus untenstehender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Allylsulfonsaures Kali und Jodkalium.

	Berechnet	In 100 Th.	Gefunden
C_3	36,0	—	—
H_5	5,0	—	—
K_2	78,2	23,97	23,7
S_2	32,0	9,81	10,6
O_4	48,0	—	—
J	127,0	38,93	35,9 35,8
	326,2.		

Die gefundene Zusammenstellung stimmt am Besten mit derjenigen eines Doppelsalzes aus sieben Aequivalenten allylsulfonsaurem Kali und sechs Aequivalenten Jodkalium:

$$7\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\SO_3K\end{matrix}\right\}O + 6\,KJ.$$

	Berechnet	Gefunden
K	24,1	23,7
S	10,58	10,6
J	35,9	35,9 35,8

Die Menge des aus heifsem Alkohol beim Erkalten ausfallenden Salzes war relativ ziemlich gering, so dafs man auf eine nur partiell vor sich gehende Ausscheidung schliefsen konnte. Um nun auch noch das in der Mutterlauge enthaltene Salz zu gewinnen, wurde dieselbe mit Aether versetzt, wobei sodann eine verhältnifsmäfsig starke Ausscheidung erfolgte. Das so erhaltene Salz zeigte im Ganzen genommen dieselben Eigenschaften, wie das aus heifsem Alkohol herauskrystallisirte. Die Analyse jedoch ergab eine andere Zusammensetzung.

Kaliumbestimmung:

0,700 Grm. Substanz gaben 0,367 schwefelsaures Kali = 0,1647 Kalium = 23,53 pC. Kalium.

Jodbestimmung:

0,434 Grm. Substanz gaben 0,245 Jodsilber = 0,1324 Jod = 30,50 pC. Jod.

Schwefelbestimmung:

0,436 Grm. Substanz gaben 0,377 schwefelsauren Baryt = 0,05177 Schwefel = 11,8 pC. Schwefel.

Diese Zahlen deuten auf ein Doppelsalz, zusammengesetzt aus drei Aequivalenten allylsulfonsaurem Kali und zwei Aequivalenten Jodkalium.

$$3\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\SO_3K\end{matrix}\right\}O + 2\,KJ.$$

	Berechnet	In 100 Th.	Gefunden
C_9	108	—	—
H_5	15	—	—
K_2	195,5	24,06	23,53
S_2	96	11,8	11,8
O_8	144	—	—
J_2	254	31,2	30,5
	812,5.		

Um aus diesen beiden Doppelsalzen das reine allylsulfonsaure Kali zu gewinnen, wurde die wässerige Lösung desselben mit essigsaurem Bleioxyd versetzt und der erhaltene Jodbleiniederschlag abfiltrirt. Das im Filtrat überschüssige Blei wurde durch Schwefelwasserstoff entfernt und die entbleite Flüssigkeit abgedampft. Der Rückstand derselben wurde mit heifsem Alkohol ausgezogen, abfiltrirt und nach dem Erkalten des Auszuges, wo sich nur eine geringe Menge ausgeschiedenen Salzes zeigte, derselbe mit Aether versetzt. Das abgeschiedene Salz zeigte sich bei einer Prüfung auf Jod nicht ganz frei von demselben, und es wurde daher ein anderes Verfahren eingeschlagen, um zum Ziele zu gelangen.

Die oben erwähnten Doppelsalze wurden mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und so lange erwärmt, bis kein Entweichen von Jod und Jodwasserstoffsäure mehr bemerkbar war. Nachdem hierauf die überschüssige Schwefelsäure durch Verdampfen möglichst entfernt war, wurde mit Alkohol versetzt und längere Zeit gekocht. Die abfiltrirte alkoholische Lösung wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt, hierauf abgedampft, der Rückstand mit heifsem Alkohol ausgezogen und der alkoholische Auszug nach dem Erkalten mit Aether versetzt. Das hierdurch ausgefällte Salz war schön weifs, undeutlich krystallinisch, sehr leicht löslich in Wasser und gänzlich frei von Jod, wie eine Probe ergab. Der Analyse unterworfen gab es folgende Zahlen:

Kaliumbestimmung :

0,853 Grm. Substanz gaben 0,423 schwefelsaures Kali = 0,1899 Kalium = 22,2 pC. Kalium.

Schwefelbestimmung :

0,339 Grm. Substanz gaben 0,521 schwefelsauren Baryt = 0,07155 Schwefel = 21,1 pC. Schwefel.

$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\SO_2K\end{matrix}\right\}O$ = allylsulfonsaures Kali.

	Berechnet		Gefunden
C_3	36	—	—
H_5	5	—	—
K	39,1	24,43	22,2
S	32	19,99	21,1
O_3	48	—	—
	160,1		

Wegen der so ungenügenden Uebereinstimmung der gefundenen Werthe mit den berechneten, und wegen der Schwierigkeiten, die einer vollkommenen Reinigung dieses Salzes entgegenstanden, wurde von einer näheren Untersuchung desselben abstrahirt und zur Darstellung des Barytsalzes geschritten.

Zur Darstellung desselben wurde die aus den Doppelsalzen durch Schwefelsäure ausgeschiedene Säure mit kohlensaurem Baryt bis zur Neutralisation versetzt, der gebildete schwefelsaure Baryt abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und längere Zeit in die Kälte gestellt. Da sich aber hierbei keine Spur von Krystallisation zeigte, so wurde das überschüssige Wasser über dem Wasserbade verdampft. Auf diesem Wege wurde ein Salz erhalten, das bei geringem Wassergehalte pflasterartig zähe war, aber wasserfrei eine krümelige, zerreibliche, sehr hygroscopische weifsliche Masse darstellte. Es löste sich in Weingeist, in Aether jedoch war es unlöslich. Mit den gewöhnlichen Reagentien behandelt verhielt es sich

wie jedes andere Barytsalz. Die Baryumbestimmung ergab bei 0,757 Grm. Substanz 0,455 schwefelsauren Baryt = 0,2676 Baryum = 35,3 pC. Baryum.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\SO_2Ba\end{matrix}\right\}O = \text{allylsulfonsaurer Baryt.}$$

Berechnet	Gefunden
36,1 pC. Baryum	35,3 pC.

Zur Darstellung des Bleisalzes wurde die von Jod befreite freie Allylsulfonsäure mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt, das gebildete schwefelsaure Bleioxyd durch Filtration getrennt und das Filtrat eingedampft. Der hierbei erhaltene bräunliche pflasterartige Rückstand wurde in heifsem Alkohol gelöst, filtrirt, das Filtrat eingeengt und in die Kälte gestellt. Nach einer Zeit von ungefähr vierzehn Tagen zeigte sich am Boden des Gefäfses eine Kruste von weichen, in einander gemengten gelblichen Krystallblättchen, die von der Mutterlauge durch Abgiefsen derselben getrennt und dann längere Zeit bei 100° getrocknet wurden. Beim Trocknen zerlief das Salz zu einer zähen klebenden braun gefärbten Masse, die jedoch nach vollständiger Entfernung des Wassers zerreiblich wurde und hierdurch ein weifses, etwas ins Braune ziehende Aussehen gewann.

Die Analyse ergab Folgendes:

Bleibestimmung:

0,489 Grm. Substanz gaben 0,334 schwefelsaures Bleioxyd = 0,2281 Blei = 46,6 pC. Blei.

Schwefelbestimmung:

0,454 Grm. Substanz gaben 0,292 schwefelsaures Bleioxyd = 0,0308 Schwefel = 13,58 pC. Schwefel.

0,4065 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,124 Wasser = 0,01377 Wasserstoff = 3,3 pC. Wasserstoff, und 0,231 Kohlensäure = 0,0630 Kohlenstoff = 15,4 pC. Kohlenstoff.

Herr Rakowski erhielt bei einer Verbrennung von 1,0658 Grm. Substanz, die noch weitere $1^1/_2$ Tage scharf getrocknet worden war, 0,6258 Kohlensäure = 0,1707 Kohlenstoff = 16,01 pC. Kohlenstoff, und 0,2775 Wasser = 0,03083 Wasserstoff = 2,8 pC. Wasserstoff.

Allylsulfonsaures Bleioxyd = $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ SO_3Pb \end{matrix}\right\}O$

verlangt:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_3	36	16,03	15,4	16,01
H_5	5	2,23	3,3	2,8
Pb	103,5	46,10	46,6	—
S	32	14,25	13,58	—
O_3	48	21,39	—	—
	224,5	100,00.		

Auch die freie Säure konnte nicht in einer Form erhalten werden, die ein genaueres Studium derselben ermöglicht hätte, so dafs von einer weiteren Verfolgung des Gegenstandes abgesehen wurde. Dafs übrigens auf dem beschrittenen Wege Allylsulfonsäure gebildet wird, ergiebt sich aus den vorhin beschriebenen Versuchen zur Genüge; nur macht die Natur der freien Säure, so wie jene ihrer Salze es sehr schwierig, sie in einem für die Analyse genügenden Grade der Reinheit zu erhalten.

III. Ueber die chemischen Bestandtheile der Blätter von Ampelopsis hederacea;

von *E. von Gorup-Besanez.*

Die Blätter des wilden Weins, *Ampelopsis hederacea*, reagiren bekanntlich sehr stark sauer; über die Natur der diese saure Reaction bedingenden Stoffe weifs man jedoch sehr wenig. Wittstein *) giebt in einer vor vielen Jahren erschienenen Abhandlung Weinsäure als Bestandtheil der Blätter an, aber nicht, ob die gefundene Weinsäure die einzige vorhandene organische Säure, und ob sie als freie Säure in den Blättern enthalten war. Aufserdem fand er in den grünen Blättern noch Gummi, eine durch Eisenchlorid sich grünende Substanz, und die allgemeinen, zum Theil wenig charakterisirten Pflanzenbestandtheile.

Ich theile nachstehend in Kürze die Resultate einiger Versuche mit, welche ich mit den im Juni und den Anfangs September d. J. gesammelten grünen Blättern des wilden Weins angestellt habe, wobei ich bemerke, dafs die im Juni gesammelten Blätter aus unserem botanischen Garten, die im September aber verarbeiteten aus dem Hofraume des chemischen Laboratoriums stammten.

Die im Juni gesammelten Blätter, zerquetscht, mit Wasser digerirt und endlich ausgepreſst, gaben einen dunkelgefärbten Auszug, der sehr stark sauer reagirte. Zur Abscheidung der Albuminate rasch aufgekocht, dann noch mit etwas Eiweifs geklärt, gab er ein nun weingelbes Filtrat, welches sich beim Verdampfen im Wasserbade sehr bald wieder dunkler färbte, und zur Consistenz eines dünnen Syrups gebracht,

*) Buchn. Repert. f. Pharm. [2] 46, 317.

nach einigem Stehen an einem kühlen Orte eine reichliche Krystallisation absetzte. Die abgeschiedenen Krystalle, zum Theil die Oberfläche der Flüssigkeit bedeckend, zum Theil am Boden der Schale fest haftend, erwiesen sich als ein Gemenge von *saurem weinsaurem Kalium, neutralem weinsaurem Calcium* und etwas *Gyps*. Die Mengen des Weinsteins und des weinsauren Kalks waren erhebliche. Die Mutterlauge von der Krystallisation mit Alkohol von 90 pC. vermischt schied einen Niederschlag ab, der aus einer weiteren Menge von *Weinstein*, *Gummi* und abermals etwas *Gyps* bestand. Da das Filtrat von diesem Niederschlage noch immer sehr stark sauer reagirte, so wurde zunächst der Alkohol durch Erwärmen im Wasserbade verjagt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, und mit Bleizucker gefällt. Der reichliche gelbliche flockige Niederschlag, nach dem Auswaschen durch Schwefelwasserstoff zerlegt, gab ein stark saures Filtrat, in welchem aufser *Weinsäure*, constatirt durch die Eigenschaften, den Wassergehalt und die Moleculargewichtsbestimmung des Kalksalzes, eine weitere organische Säure nicht nachgewiesen werden konnte; namentlich wurden darin Aepfelsäure und Citronensäure vergeblich gesucht. Dagegen war in den Bleiniederschlag eine, Eisenchlorid schön grün färbende Substanz übergegangen, die ich damals nicht näher untersuchte; ich komme darauf zurück. Das Filtrat vom Bleizuckerniederschlage gab auf Zusatz von Bleiessig keinen weiteren Niederschlag; es wurde durch Schwefelwasserstoff entbleit und im Wasserbade concentrirt. Auch nach wochenlangem Stehen an einem kühlen Orte schied der dunkelgelbe Syrup nichts ab. Derselbe enthielt aber eine nicht unerhebliche Menge von *Zucker*, der alkalische Kupferlösungen schon bei gelindem Erwärmen unter reichlicher Abscheidung von Kupferoxydulhydrat reducirte, die Böttger'sche Zuckerprobe sehr rein gab und mit Hefe versetzt sofort in eine regelmäfsige Gährung gerieth. Seine Lösung

erwies sich aber optisch-inactiv, war demnach wohl ein Gemenge von Levulose und Dextrose.

Aufser den allgemeinen Pflanzenbestandtheilen wurden daher in den im Juni gesammelten Blättern reichliche Mengen von Weinstein, weinsaurem Kalk, freier Weinsäure, Gummi, eine mit Eisenchlorid sich grünende, nicht näher untersuchte Substanz und nicht unbeträchtliche Mengen von direct gährungsfähigem Zucker nachgewiesen. Aufserdem liefs sich die Gegenwart einer geringen Menge von Gyps im wässerigen Auszuge der Blätter constatiren. Die quantitative Analyse der Asche der Blätter ergab bei der directen Bestimmung sämmtlicher Bestandtheile 99,40 pC. für 100, und nach Abzug von 15,09 pC. Kohle und Sand und von 12,76 pC. Kohlensäure nachstehende, auf 100 Th. berechnete Werthe:

Kali	24,62
Natron	1,74
Chlornatrium	2,03
Kalk	34,37
Magnesia	8,36
Phosphorsaures Eisenoxyd	7,99
Phosphorsäure	5,84
Schwefelsäure	4,59
Kieselerde	10,46
	100,00

Die Untersuchung der Anfangs September gesammelten Blätter lieferte etwas abweichende Resultate. Auch hier wurde ein stark sauer reagirender, aber schon von vornherein viel dunkler gefärbter wässeriger Auszug erhalten, der nach Abscheidung der Albuminate und eines Theiles des Farbstoffs zur Syrupconsistenz gebracht eine ziemlich reichliche Krystallisation lieferte, die aber diesmal nur aus *weinsaurem Kalk* bestand. Saures weinsaures Kalium enthielt dieselbe nicht, und konnte auch durch Fällen der Mutterlauge mit Alkohol dieses Salz nicht erhalten werden. Die Fällung mit Alkohol lieferte gallertige, pectinartige Niederschläge, welche völlig

amorphe, getrocknet bräunliche, hornartig harte Massen darstellten. Der Bleizuckerniederschlag, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, gab eine stark sauer reagirende Flüssigkeit, die mit Kalkmilch neutralisirt zuerst eine rein grüne, dann grünbraune, endlich rein braune Färbung annahm, welche noch dunkler wurde, als das Filtrat vom Chlorcalciumniederschlage verdunstet wurde. So aber verhalten sich gegen Kalkmilch Lösungen von *Brenzcatechin* (Oxyphensäure). In der That gelang es mir, aus dem Filtrat vom Chlorcalciumniederschlage einen Körper zu isoliren, der nach seinem Verhalten kaum etwas Anderes sein konnte, wie Brenzcatechin. Derselbe war in Wasser, Alkohol und Aether löslich, liefs sich seinen Lösungen durch Aether entziehen; seine wässerige Lösung wurde durch Bleizucker gefällt, reducirte Kupfer- und Silberlösungen schon bei gelindem Erwärmen, gab mit oxydhaltiger Eisenvitriollösung eine olivengrüne und mit Eisenchlorid eine schöne smaragdgrüne Färbung, die sich auf Zusatz eines Tropfens einer verdünnten Lösung von Natriumbicarbonat in ein reines Violett verwandelte. Ein Tropfen der wässerigen Lösung endlich auf dem Objectträger verdunstet, schied wohlausgebildete mikroscopische Krystalle von dem Habitus der Brenzcatechinkrystalle aus. Leider war die aus etwa $2^1/_2$ bis 3 Kilo der Blätter erhaltene Menge des Körpers zu gering, um weitere Versuche, so namentlich einen Sublimationsversuch damit anstellen zu können; doch dürften die angegebenen scharf stimmenden Reactionen genügen, um das Vorhandensein von etwas *Brenzcatechin* in den Blättern des wilden Weins aufser Zweifel zu setzen.

Der Chlorcalciumniederschlag enthielt etwas *Weinsäure*, aber keine Oxalsäure, aufserdem abermals amorphe organische Substanz. Als das Filtrat davon zur Ausscheidung etwa vorhandenen äpfelsauren Kalks mit dem mehrfachen Volumen von Alkohol vermischt wurde, fiel abermals eine gallertige Masse

heraus, in welcher Aepfelsäure nicht nachgewiesen werden konnte. Als diese Masse auf dem Filter noch feucht mit Wasser behandelt wurde, schieden sich aus der ablaufenden Flüssigkeit nach einiger Zeit nadelförmig, sternförmig gruppirte, stark glänzende Krystalle eines Kalksalzes aus, welches durch sein allgemeines Verhalten sich von weinsaurem, citronensaurem und äpfelsaurem Kalk wesentlich verschieden erwies. Leider war die Menge des reinen Salzes (2 Decigrm.) zu gering, um viele Versuche damit anstellen zu können, allein die Krystallwasser- und die Moleculargewichtsbestimmung, zu welchen die gegebene Menge hinreichte, lassen nicht bezweifeln, dafs dasselbe nichts Anderes war, als *glycolsaurer Kalk*. Das Salz verlor bis auf 120° erhitzt bereits alles Wasser, blähte sich auf 160 und auf 180° erhitzt auf, ohne sich zu schwärzen, bräunte sich aber dann, wurde schwammig und hinterliefs sehr lockeren kohlensauren Kalk. Es gab 27,03 pC. Krystallwasser und 21,96 pC. Kalk. Diese Zahlen stimmen zwar nicht für das Kalksalz mit 3 Aeq. Wasser, gut aber mit $C_2H_3CaO_3 + 2H_2O$ (ber. CaO 21,37 pC., Wasser 27,47 pC.), einem Salze, welches Erlenmeyer*) aus dem Safte unreifer Weintrauben gewann, und dessen Krystallwassergehalt ihn anfänglich ebenfalls an der Natur seiner Säure irre werden liefs **).

Endlich wurde auch in den Anfangs September gesammelten Blättern eine erhebliche Menge gährungsfähigen *Zuckers*

*) Heidelb. Jahrb. 1866, 257.

**) Nachträglich kamen mir die Mittheilungen von Herrn Eghis in Nr. 11 der Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Gesichte, denen zufolge auch er für das lufttrockene, dann bei 110° getrocknete Salz einen 2 Moleculen entsprechenden Wassergehalt fand. Ueber Schwefelsäure getrocknet verliere dasselbe bereits $^1/_2$ Molecul Wasser und liefere dann bei 110° getrocknet noch $1^1/_2$ Molecul Wasser.

nachgewiesen, dessen Lösung aber diesmal laevogyr war, und der sich demnach als Invertzucker, oder richtiger wohl als ein Gemenge von *Levulose* und *Dextrose* mit Vorwiegen der ersteren charakterisirte.

Die quantitative Analyse der Asche ergab bei der directen Bestimmung sämmtlicher Bestandtheile 99,65 für 100, und nach Abzug von 5,98 pC. Kohle und Sand und von 20,15 pC. Kohlensäure nachstehende, auf 100 Gewichtstheile berechnete Werthe:

Kali	31,41
Natron	0,31
Chlornatrium	4,97
Kalk	42,06
Magnesia	4,02
Phosphorsaures Eisenoxyd	4,39
Phosphorsäure	4,49
Schwefelsäure	3,22
Kieselerde	5,13
	100,00

Die vorstehende Untersuchung, zunächst nur zur Erledigung *einer* Frage unternommen und erst im Verlaufe weiter ausgedehnt, als ursprünglich beabsichtigt war, mufste wegen der für eine erschöpfende Analyse unzureichenden Menge des in Arbeit genommenen Materials eine fragmentarische bleiben. Die gewonnenen Resultate lassen aber eine Wiederaufnahme derselben voraussichtlich lohnend erscheinen, und ich behalte mir eine solche auf die nächste Vegetationsperiode vor. Jedenfalls geht aus meinen Versuchen so viel mit Sicherheit hervor, dafs der systematischen Verwandtschaft von *Ampelopsis hederacea* und *Vitis vinifera* eine physiologische parallel geht, die sich in einer grofsen Uebereinstimmung der chemischen Bestandtheile beider Pflanzen ausspricht. So finden wir Weinsäure, Weinstein, weinsauren Kalk, Gummi und Zucker in beiden Pflanzen vertreten, dann aber, was noch bemerkens-

werther, so wie im Safte der Traube, so in den Blättern von *Ampelopsis hederacea* Glycolsäure, die in ersterem von Erlenmeyer *) zuerst nachgewiesen wurde und jedenfalls mit der von mir gefundenen identisch war; denn wir beobachteten beide die gleiche Anomalie bezüglich des Krystallwassergehaltes. Bis jetzt sind *Vitis vinifera* und *Ampelopsis hederacea* die einzigen Pflanzen, in welchen Glycolsäure nachgewiesen wurde. Auch die Aschenanalysen ergaben eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung; so wie in der Asche der Rebe **), so wiegen auch in der Asche von *Ampelopsis* Kali und Kalk über die sonstigen Bestandtheile bedeutend vor, und sind beide Aschen ziemlich arm an Phosphorsäure.

Eine besondere Erwähnung verdient noch das Vorkommen des Brenzcatechins in den Blättern von *Ampelopsis hederacea*. Meines Wissens ist dieser Körper nämlich noch niemals in einer lebenden Pflanze nachgewiesen. Eisfeldt ***) hat ihn zwar im *malabrischen Kino* aufgefunden; da aber die Gewinnung dieser Drogue keinenfalls völlig aufgeklärt ist, so war durch den Nachweis desselben in der genannten Drogue sein Vorkommen in der lebenden Stammpflanze, (*Pterocarpus marsupium*) keineswegs dargethan. Eisfeldt selbst hat, da er Brenzcatechin im *Butealkino* nicht auffinden konnte, die Vermuthung ausgesprochen, dafs bei der Bereitung des *Kino malabricum* eine hohe Temperatur angewendet werde, demnach aus seiner Beobachtung nicht auf das Vorkommen des Brenzcatechins in der lebenden Pflanze, sondern vielmehr auf seine Bildung durch Hitze geschlossen.

*) a. a. O.

**) Vgl. Wolff, die chem. Forsch. auf dem Gebiete der Agricult. u. Pflanzenphysiol. S. 322.

***) Diese Annalen **92**, 101.

Heute, wo wir durch Hoppe-Seyler *) wissen, dafs Brenzcatechin sich aus Kohlehydraten durch Erhitzen mit Wasser unter starkem Druck ebensowohl, wie durch Behandlung mit Alkalien bilden kann, dürfte die Auffindung desselben in einer lebenden Pflanze nicht ohne physiologisches Interesse sein.

IV. Ueber die Ozonreactionen der Luft in der Nähe von Gradirhäusern;

von *Demselben.*

Während eines Aufenthaltes in *Kissingen* im Spätsommer vorigen Jahres hörte ich, dafs dortselbst auf Veranlassung des Herrn Dr. Lender von Berlin ozonometrische Beobachtungen an den verschiedensten Lagen im Gange wären, die unter Anderem ergeben hätten, dafs die Luft in unmittelbarer Nähe der Gradirhäuser der dortigen Saline eine ozonreichere sei. Obgleich ich in Erfahrung brachte, dafs sich diese Angaben lediglich auf vergleichende Versuche mit den Schönbein'schen ozonometrischen Papieren (Jodkaliumstärkepapiere) stützten, so interessirten sie mich doch nicht wenig. Jedermann, der einmal in der Nähe von Gradirhäusern verweilte, kennt den eigenthümlichen erfrischenden Geruch, der sich, namentlich bei hinreichend bewegter Luft, in ihrer Nähe wahrnehmen läfst, ein Geruch, der häufig, und wie ich glaube nicht mit Unrecht, mit jenem der Seeluft verglichen wird. Was man gewöhnlich als Grund dieses Geruches angiebt, hält jedoch vor chemischer Prüfung nicht Stand. So sollen die verstäubenden Salztheilchen Ursache desselben sein; allein die Soole

*) Med.-chem. Untersuch. H. 4, S. 586.

selbst, sowie sämmtliche Salze, die in ihr nachgewiesen sind, zeigen nicht den geringsten Geruch. Dann glaubt man ihn wieder von minimalen Mengen freien Chlors oder Broms ableiten zu sollen, welche beim Verdunsten der Soole frei werden. Die Chemie weifs aber vorläufig nichts davon, dafs aus verdunstenden Lösungen von Chlor- und Brommetallen Chlor oder Brom frei werden können; auch ist in der Soole kein Körper nachgewiesen, der sie daraus frei machen könnte. Der Geruch des verwesenden Holzes, endlich, an welches allenfalls zu denken wäre, hat mit dem Geruche der Luft an den Gradirhäusern nicht die entfernteste Aehnlichkeit. Man mufs daher gestehen, dafs die bis nun versuchten Erklärungen die Frage völlig ungelöst lassen. Wer sich viel mit Ozon beschäftigte und in der Erkennung des Ozongeruchs geübt ist, wird jedenfalls nicht umhin können, eine gewisse Aehnlichkeit beider Gerüche zu constatiren. Ich habe mich davon in *Kissingen* neuerdings überzeugt. Geht man bei westlicher Windrichtung an der Ostseite der Dornwand die Gradirhäuser entlang oder umgekehrt, so beobachtet man, dafs der Geruch nicht nur allein an verschiedenen Tagen sich in sehr ungleicher Stärke geltend macht, sondern dafs er auch an gewissen Stellen der Dornwände deutlicher hervortritt, wie an anderen. Im Allgemeinen ist er unten und in der Nähe der Bassins, in welchen die abträufelnde Soole sich sammelt, stärker, wie an den höheren Partieen der Dornwände.

Bei dem Interesse, welches mir die Angaben über die stärkere Ozonreaction der Luft an den Gradirhäusern erregten, kam es mir vor Allem darauf an, über die Sache ein eigenes Urtheil zu gewinnen. Ich stellte daher, nachdem ich mir von Hause von Schönbein selbst noch bereitete Ozonometer, aufserdem aber auch noch Thalliumoxydullösung hatte kommen lassen, eine Reihe von Versuchen an, bei deren Ausführung ich von dem k. Badeinspector und Brunnenarzte Dr.

Pfriem in der bereitwilligsten und liebenswürdigsten Weise unterstützt wurde. Das Ergebnifs dieser Versuche war ein mit den durch Dr. Leander veranlafsten insoferne übereinstimmendes, als die in unmittelbarer Nähe und an verschiedenen Stellen der Dornwände vor Benetzung natürlich gut geschützten Jodkaliumstärkepapiere nach 24stündiger Dauer der Einwirkung ausnahmslos eine um mindestens zwei Nummern der Schönbein'schen Scale tiefere Bläuung zeigten, wie solche Papiere, welche an der Salinenbadeanstalt und in der Nähe meiner Wohnung in *Kissingen* (am rechten Saaleufer und unter gleichen Bedingungen wie auf dem Lande) exponirt waren. Die Stärke der Reaction war an verschiedenen Tagen eine wechselnde, aber stets war sie an den Gradirhäusern intensiver, als entfernt davon. In einem Versuche entsprach die Bläuung des Papiers an der Dornwand sogar Nr. 7 der Schönbein'schen Scale, während sie zu gleicher Zeit in der Nähe meiner Wohnung mit Nr. 3 der Scale zusammenfiel. Es wurde weiterhin gefunden, dafs Papiere, welche am Fufse der Dornwände etwa 1′ über dem Flüssigkeitsniveau der Bassins aufgehängt waren, stärkere Bläuung zeigten als solche, welche in einer Höhe von 12 bis 15′ ungefähr angebracht wurden. Die mir mitgetheilte Angabe, dafs die Ozonreaction an jenem Gradirhause eine durchschnittlich stärkere sei, an welchem bereits sehr concentrirte Soole gradirt wird, konnte ich jedoch, freilich nur bei einem einzigen Versuche, nicht bestätigt finden.

Nach diesen Versuchen konnte nicht länger bezweifelt werden, dafs die Luft in unmittelbarer Nähe der Gradirhäuser einen Körper, der aus Jodkalium Jod frei macht, in gröfserer Menge enthält. Auch war die Beobachtung, dafs die Bläuung der Jodkaliumstärkepapiere an den unteren Partieen der Dornwand eine intensivere war, wie an den oberen, der Annahme, dafs diese Bläuung von Ozon hervorgerufen werde, insoferne

günstig, als ja bekanntlich Ozon bedeutend schwerer ist wie gewöhnlicher Sauerstoff. Wenn aber schon im Allgemeinen die Zuverlässigkeit der Schönbein'schen Ozonometer zum Nachweise des atmosphärischen Ozons in neuerer Zeit eine vielfach bestrittene ist, so war im gegebenen Falle aus weiter unten zu erörternden Gründen die ausschliefsliche Anwendung dieses Reagens ganz besonders unzureichend, die Frage definitiv zur Entscheidung zu bringen. Wir wissen gegenwärtig, dafs eine Bläuung des Jodkaliumstärkepapiers nicht nur durch Ozon, sondern auch durch eine Reihe anderer Stoffe hervorgerufen werden kann; so durch freies Chlor und Brom, durch freie salpetrige und freie Untersalpetersäure, und nach den Angaben von Houzeau*) und Struve**) auch durch Wasserstoffsuperoxyd. Nach den Angaben des Ersteren, eines in der Ozonfrage sehr erfahrenen Beobachters, scheint Wasserstoffsuperoxyd in verdünnter neutraler Lösung nicht auf Jodkalium einzuwirken; aber der Dampf des Wasserstoffsuperoxyds bläut nach ihm Jodkaliumstärkepapier ebenso wie Ozon. Struve spricht sich dahin aus, dafs Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Kohlensäure für sich Jod aus Jodkalium in Freiheit setzen könne. Freie Kohlensäure zersetze nämlich Jodkaliumlösung unter Bildung von Kaliumbicarbonat und Jodwasserstoff, aus letzterem mache aber Wasserstoffsuperoxyd Jod frei. Ja, wenn sich die Angaben von Huizinga***) als richtig erwiesen, konnte eine Bläuung der Jodkaliumstärkepapiere unter Mitwirkung der Kohlensäure selbst durch salpetrigsaures Ammoniak hervorgerufen werden. Wenn Huizinga einen Strom von Kohlensäure durch eine verdünnte Auflösung von salpetrigsaurem Ammoniak streichen liefs,

*) Compt. rend. **66**, 44.
) Zeitschrift für analytische Chemie **8, 315.
***) Journ. f. pract. Chem. **102**, 199.

wurde ein über der Flüssigkeit aufgehängtes feuchtes frisches Jodkaliumstärkepapier in ungefähr einer Stunde deutlich gefärbt. Auch Struve (a. a. O.), wenngleich sich in dieser Beziehung Huizinga nicht gerade anschliefsend, läfst es nach seinen Versuchen wenigstens unentschieden, ob das salpetrigsaure Ammoniak bei Gegenwart von Kohlensäure zur Färbung der Schönbein'schen Ozonometerpapiere etwas beitragen könne, oder nicht. Doch soll hier schon bemerkt werden, dafs Schönbein *), welcher in derartigen Untersuchungen wohl die gröfste Erfahrung und Gewandtheit besafs und dessen Angaben daher auf Zuverlässigkeit alle Ansprüche haben, bei verschiedenen Gelegenheiten mit aller Bestimmtheit in Abrede stellt, dafs salpetrigsaures Ammoniak Bläuung der Jodkaliumstärke bewirken könne.

Nun ist aber, seitdem Liebig **) vor jetzt 45 Jahren im Gewitterregenwasser salpetersaures Ammoniak nachwies, diese Beobachtung nicht nur von den verschiedensten Seiten bestätigt, sondern es wurde auch, und zwar zuerst von Schönbein ***), später aber von mehreren anderen Beobachtern, so namentlich auch von Struve (a. a. O.) der Nachweis geführt, dafs die atmosphärischen Niederschläge nach Gewittern und bei Schneefällen constant kleine Mengen von salpetrigsaurem Ammoniak enthalten. Es fehlt sogar nicht an Angaben, dafs in den atmosphärischen Niederschlägen unter Umständen mehr Salpetersäure gefunden werde, wie durch das vorhandene Ammoniak gebunden werden könne, woraus, wenn diese Angaben richtig sind, folgt, dafs das Vorkommen von freier Salpetersäure und salpetriger Säure in der Luft zu

*) Journ. f. pract. Chem. **101**, 321.
) Ann. de chim. et de phys. [2] **35, 329.
***) Journ. f. pract. Chem. **86**, 215.

den in Betracht zu ziehenden Möglichkeiten gehört. Schönbein *) hat zwar *niemals* freie salpetrige oder Untersalpetersäure in der Atmosphäre oder im Regenwasser nachweisen können, doch hält er es für möglich, dafs nach starken electrischen Entladungen die Menge des Ammoniaks in der Luft nicht hinreichen könne, um die gebildeten Oxydationsstufen des Stickstoffs völlig zu sättigen. Jedenfalls dürfte das Auftreten freier salpetriger und Salpetersäure als eine Ausnahmserscheinung zu betrachten sein; denn den positiven Ergebnissen von Karmrodt **), Barral, und Gilbert und Lawes stehen, aufser den Schönbein'schen, mehrere andere negative von Bineau und Boussingault und von Goppelsröder ***) entgegen. (Vgl. auch Chabrier, Compt. rend. **73**, 487). Von ganz besonderer Bedeutung für die uns hier beschäftigende Frage ist aber die interessante Beobachtung Schönbein's †), dafs bei der Verdunstung des Wassers in höherer und in gewöhnlicher Temperatur stets salpetrigsaures Ammoniak gebildet werde (vgl. auch Löw, Zeitschr. f. Chem. **11**, 607). Es liegt auf der Hand, dafs demnach an den Gradirhäusern die denkbar günstigsten Bedingungen für die Ammoniumnitritbildung gegeben sind. Was nun das Wasserstoffsuperoxyd anbelangt, so ist das Vorkommen geringer Mengen dieser Verbindung in der Luft schon von Dumas und Fremy, später von Meifsner und Schönbein behauptet, in jüngster Zeit aber von Struve ††) mit solcher Sicherheit dargethan, wie sie bei so delicaten Untersuchungen überhaupt erreichbar ist. Die Sache liegt also gegenwärtig so:

*) Journ. f. pract. Chem. **101**, 321.
) Preufs. Ann. der Landwirthsch. **50, 274.
***) Journ. f. pract. Chem. N. F. **4**, 145.
†) Journ. f. pract. Chem. **86**, 131.
††) Zeitschr. f. anal. Chem. **6**, 315.

Bläuung der Jodkaliumstärkepapiere an der Luft und mithin auch an den Gradirhäusern kann hervorgerufen werden: 1) durch Ozon, 2) durch Wasserstoffsuperoxyd, 3) durch freie salpetrige und durch Untersalpetersäure, 4) möglicher Weise, wenn die Beobachtungen von Huizinga sich bestätigten, durch salpetrigsaures Ammoniak. Von freiem Chlor und Brom ist bei dieser Aufzählung abgesehen, da keine einzige Thatsache vorliegt, die nur entfernt auf die Anwesenheit dieser Materien in der Atmosphäre als normaler Bestandtheile hindeutete, vielmehr dieselben auf der Erde stets nur im gebundenen Zustande angetroffen werden, da endlich auch nicht die geringsten Anhaltspunkte dafür gegeben sind, dafs sie aus den Chlor- und Brommetallen der Soole an den Gradirhäusern in Freiheit gesetzt werden könnten. Dagegen mufste auf die Möglichkeit, dafs die stärkere Bläuung der Jodkaliumstärkepapiere an den Gradirhäusern durch die dort reichlichere Ammoniumnitritbildung veranlafst sei, ganz besonders Bedacht genommen werden.

Bald nach Entdeckung des Thalliums und seiner Verbindungen zeigte Schönbein *), dafs *Thalliumoxydul* durch ozonisirten Sauerstoff sehr rasch in das braune Thalliumoxyd verwandelt werde, und sich demgemäfs mit Thalliumoxydulhydratlösung getränkte Papierstreifen in ozonhaltiger Luft mehr oder minder rasch bräunen, während weder freie salpetrige noch freie Untersalpetersäure eine ähnliche Wirkung äufsern, sondern die Papiere völlig weifs lassen. Schönbein schlug daher mit Thalliumoxydullösung getränkte Papierstreifen zur Prüfung auf atmosphärisches Ozon und als Controlreagens in allen jenen Fällen vor, wo man den Einfluss der freien salpetrigen oder Untersalpetersäure auf die Jodkaliumstärkepapiere

*) Journ. f. pract. Chem. **101**, 321.

zu befürchten Anlafs hat; gab aber in der betreffenden Abhandlung Näheres über die Bereitung dieser Papiere, über die erforderliche Concentration der Thalliumoxydullösungen u. s. w. nicht an. Zur Zeit, als ich in *Kissingen* meine Versuche anstellte, war mir die spätere Literatur über diesen Gegenstand nicht geläufig, dieselbe dort auch nicht zu beschaffen, auch wufste ich nichts über die Concentration und über die Reinheit der mir übersendeten Thalliumlösung. Als ich daher bei einem Versuche nach 24stündiger Einwirkung starke Bläuung des an den Gradirhäusern exponirten Jodkaliumstärkepapieres constatirte, während ein mit meiner Thalliumlösung getränkter Papierstreifen nach Verlauf derselben Zeit noch vollkommen weifs war, glaubte ich mich jeder Schlufsfolgerung aus dieser negativen Beobachtung enthalten zu sollen. Leider machten es mir meine bevorstehende Abreise und Mangel an den erforderlichen Hülfsmitteln unmöglich, diese Versuche in *Kissingen* weiter fortzusetzen, ich nahm mir aber vor, bei Gelegenheit darauf zurückzukommen. Heute glaube ich auf Grund einer Reihe von *hier* angestellten Versuchen es für höchst wahrscheinlich, wo nicht für gewifs halten zu dürfen, *dafs die stärkere Bläuung der Jodkaliumstärkepapiere an den Gradirhäusern in der That auf einen bedeutenderen Ozongehalt der Luft dortselbst zurückzuführen ist.*

Zunächst suchte ich darüber ins Reine zu kommen, ob die stärkere Reaction an den Gradirhäusern auf eine specifische, nur dort wirksame Ursache zurückzuführen, oder ob sie einfach Folge der hoch potenzirten Wasserverdunstung sei, wie diefs die Schönbein'schen Versuche über die Rolle des verdunstenden Wassers bei der Ammoniumnitritbildung möglich erscheinen liefsen. War letzteres der Fall, so konnten ihre Bedingungen bis zu einem gewissen Grade wenigstens künstlich nachgeahmt werden. Eine sehr günstige Gelegenheit zur Erledigung dieser Frage schienen mir die in unserem

botanischen Garten üblichen, nach dem Principe der Seegner-schen Reactionsräder construirten, reichliche Wassermengen verstäubenden und zur Berieselung der Rasenplätze bestimmten sogenannten Rieselständer darzubieten. Während einer Reihe von in unserem botanischen Garten angestellten Vorversuchen, zunächst dazu bestimmt, um den Einfluss der Vegetation und anderer Momente auf die Stärke der Bläuung der Jodkaliumstärkepapiere festzustellen, machte ich die zufällige Beobachtung, dass ein Jodkaliumstärkepapier, welches vor aller Benetzung sorgfältig geschützt, in der Nähe eines in Thätigkeit befindlichen Rieselständers aufgehängt war, bei gleicher Dauer der Gesammteinwirkung eine um mindestens 3 Nummern der Schönbein'schen Scale stärkere Bläuung ergab (Nr. 5 bis 6 der Scale), wie ein an einer anderen Stelle des Gartens aufgehängtes Papier, welches nur äusserst schwach nach der Benetzung mit Wasser gebläut wurde (2 bis 3 der Scale), obgleich in den 24 Stunden, welche beide Papiere der Luft dargeboten waren, das erste kaum länger wie zwei Stunden der Einwirkung des in der Nähe verstäubenden Wassers ausgesetzt gewesen war. Nachdem ein zweiter derartiger Versuch ein ähnliches, wenngleich nicht so prägnantes Resultat ergeben hatte, kam es mir zunächst darauf an, denjenigen der Gradirhäuser noch ähnlichere Versuchsbedingungen herzustellen, d. h. die Papiere durch längere Zeiträume, und zwar möglichst ohne Unterbrechung, der Verstäubungssphäre auszusetzen. Mein College Prof. Kraus stellte mir zu diesem Zwecke einen Rieselständer und das Areal des botanischen Gartens mit freundlichster Bereitwilligkeit zur Verfügung. Trichter, innerhalb welcher die Jodkaliumstärkepapiere vor aller directen Benetzung völlig geschützt angebracht waren, wurden an den Armen der Maschine befestigt und dieselbe in Gang gesetzt. Die Papiere befanden sich so inmitten grofser Mengen ver-

stäubender Wassertheilchen, sonach unter ganz ähnlichen Bedingungen wie an den Gradirhäusern. Leider gestattete der Uebelstand, dafs unser botanischer Garten nur in den Tagesstunden über fliefsendes Wasser verfügen kann, nicht meinem Wunsche gemäfs die Papiere durch 24 Stunden ohne Unterbrechung der Verstäubungssphäre zu exponiren. Es wurde daher in drei Versuchen die Maschine den ganzen Tag über (durch 12 Stunden) im Gange gelassen, und es blieben während der Nachtstunden die Trichter mit den Papieren ebenfalls im Garten der Luft ausgesetzt, so dafs sie demnach 12 Stunden bei Tag der Verstäubungssphäre und 12 Stunden bei Nacht der gewöhnlichen Luft exponirt blieben. Die Controlpapiere wurden durch 24 Stunden der Luft an einem entfernten Orte des Gartens ausgesetzt. Das Resultat aller dieser Versuche war das gleiche. Die der Verstäubungssphäre ausgesetzt gewesenen Papiere, auch trocken schon durch eine deutlichere Bräunung sich von den Controlpapieren unterscheidend, färbten sich mit Wasser befeuchtet tiefblau (Nr. 6 bis 7 der Scale), während die Controlpapiere sich nur schwach bläuten (Nr. 2 bis 3 der Scale). Eine stärkere Bläuung der Papiere und eine gröfsere Differenz mit den Controlpapieren hatte ich auch bei meinen Versuchen an der Saline in Kissingen nicht wahrgenommen. Es kann daher als ausgemacht gelten, dafs die stärkere Reaction auf Jodkaliumstärkepapiere an den Gradirhäusern *nicht auf Rechnung einer specifischen Ursache, sondern auf jene der hoch gesteigerten Wasserverdunstung zu setzen ist,* und dafs man gleiche Erfolge mit den Papieren erzielt, wenn man ähnliche Verdunstungsbedingungen herstellt. Nach diesen Resultaten war es gewifs das Nächstliegende, einen Causalnexus zwischen den stärkeren Reactionen und der bei der Verdunstung längst nachgewiesenen Ammoniumnitritbildung zu vermuthen, und es gewannen die Angaben von Huizinga über die Zersetzung des Jodkaliums durch salpe-

trigsaures Ammoniak unter Mitwirkung von Kohlensäure, so vereinzelt sie sonst stehen, an innerer Wahrscheinlichkeit. Es war daher von Allem nöthig, diese Angaben einer sorgfältigen experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Das Resultat meiner zu diesem Zwecke angestellten Versuche aber war, dafs, wenn man auch mehrere Stunden lang einen mäfsigen Strom *reiner* Kohlensäure durch eine verdünnte Auflösung von salpetrigsaurem Ammoniak streichen läfst, ein darüber aufgehängtes, sehr empfindliches Schönbein'sches Jodkalium-stärkepapier nicht die geringste Färbung zeigt, und auch befeuchtet vollkommen weifs bleibt. Bei diesen Versuchen ist aber natürlich vor Allem dahin zu sehen, dafs die Kohlensäure auch von den geringsten Spuren mit übergerissener freier Salz- oder Schwefelsäure frei ist. In meinen Versuchen wurde die aus Marmor und verdünnter Salzsäure entwickelte Kohlensäure zuerst durch Wasser gewaschen, dann aber noch durch eine U-röhre geleitet, welche mit Marmorstückchen beschickt war. In einem Versuche wurde das Einleiten von Kohlensäure in die verdünnte Auflösung von reinem, aus salpetrigsaurem Blei dargestellten salpetrigsauren Ammoniak (Verdünnungsverhältnifs etwa 1 : 1000) durch 3 Stunden, in einem zweiten durch 5, und in einem dritten durch 7 Stunden ununterbrochen fortgesetzt, aber stets mit negativem Erfolge. Auf Grund dieser Versuche scheint mir die Ansicht, dafs salpetrigsaures Ammoniak bei Gegenwart von Kohlensäure Bläuung der Jodkaliumstärkepapiere bewirken könne, nicht länger haltbar zu sein, und es wäre wohl möglich, dafs die Bläuung der Jodkaliumstärke in den Versuchen von Huizinga ihren Grund darin gehabt hätte, dafs der genannte Beobachter auf die Reinheit der Kohlensäure von Spuren mit übergerissener Säuren nicht die nöthige Sorgfalt verwendete. Von der Nothwendigkeit dieser Vorsichtsmafsregel hatte ich mich zu überzeugen Gelegenheit. Als ich nämlich in einem Versuche die

U-röhre mit Kalkcarbonat wegblieb, trat schon nach 3stündigem Einleiten der Kohlensäure *starke* Bläuung des Jodkaliumstärkepapiers ein, niemals aber, wenn diese Röhre eingeschaltet war.

Es blieb nun noch zu ermitteln, ob und welchen Antheil an der stärkeren Bläuung der Papiere freie salpetrige Säure und Wasserstoffsuperoxyd haben. Zur Erledigung dieser Frage boten sich nach dem gegenwärtigen Standpunkte unserer Erkenntnifs als das geeignetste Mittel Thalliumoxydulpapiere dar. Nach den Versuchen von Schönbein (l. c.), von Lamy*) und von Huizinga scheint die Verwendbarkeit solcher Papiere zum Nachweise des atmosphärischen Ozons aufser Zweifel zu sein. Vor Allem mufs es als ein für allemal festgestellt gelten, dafs weder freie salpetrige, noch Untersalpetersäure, noch endlich salpetrigsaure Salze eine Bräunung derartiger Papiere bewirken können. Im Uebrigen aber begegnet man bei der Durchmusterung der Angaben der einzelnen Beobachter mancherlei Abweichungen, ja selbst Widersprüchen. So stellt Schönbein die Thalliumpapiere bezüglich ihrer Empfindlichkeit den Jodkaliumstärkepapieren bedeutend nach, während nach Lamy mit genügend concentrirten Lösungen bereitete Thalliumpapiere, noch frisch, und so lange sie noch keine Kohlensäure angezogen haben, empfindlicher sein sollen, wie Jodkaliumstärkepapiere. Nach dem letztgenannten Beobachter soll ferner durch Thalliumpapiere Ozon auch in einer an salpetriger Säure reichen Atmosphäre nachgewiesen werden können, was aber mit bekannten chemischen Thatsachen in directem Widerspruche steht. Da nämlich das die Bräunung der Papiere bedingende Thalliumoxyd durch salpetrige und durch Untersalpetersäure zu Oxydulsalz reducirt wird, so *mufs*

*) Bull. soc. chim. **11**, 210; Zeitschrift für Chemie **12**, 416.

neben Ozon vorhandene salpetrige Säure die Wirkung des ersteren auf die Thalliumpapiere entweder schwächen oder ganz aufheben. Huizinga bemerkt daher jedenfalls mit Recht, dafs aus diesen Gründen Farblosbleiben der Thalliumpapiere an der Luft durchaus kein sicherer Beweis für die Abwesenheit des Ozons sei, und eine Färbung möglicher Weise das Resultat der Differenz zwischen der salpetrigen Säure und dem vorwaltenden Ozon sein könne. Eine Bräunung endlich der Thalliumpapiere ist nach Schönbein's und Lamy's übereinstimmenden Erfahrungen *nur dann* für die Gegenwart des Ozons beweisend, wenn die der Luft exponirt gewesenen Papiere durch Guajaktinctur blau gefärbt werden. Papiere, welche durchaus keine braune Färbung erkennen lassen, enthalten zuweilen doch schon so viel Thalliumoxyd, dafs sie durch Guajaktinctur blau gefärbt werden (Schönbein, Lamy). Unter diesen Umständen mufste auch hier den entscheidenden Versuchen eine Reihe von Vorversuchen vorangehen.

Zunächst handelte es sich um die Herstellung eines möglichst empfindlichen Thalliumpapiers. Die Vorschrift von Huizinga zur Bereitung solcher Papiere erwies sich als eine zweckentsprechende. Streifen besten schwedischen Filtrirpapiers wurden mit einer frisch bereiteten, durch Fällung von schwefelsaurem Thalliumoxydul mit Barytwasser dargestellten 10 procentigen Lösung von Thalliumoxydulhydrat so getränkt, dafs jeder Quadratcentimeter des Papiers etwa 1 Milligrm. Oxydul enthielt und hierauf möglichst rasch getrocknet. Solche Papiere in mäfsig stark ozonisirte Luft gebracht, färbten sich sehr rasch braun. Meine Erfahrungen über die Verwendbarkeit dieser Papiere zum Nachweise des *atmosphärischen* Ozons sind kurz gefafst nachstehende, wobei ich bemerke, dafs die Versuche ebenfalls im botanischen Garten, und zwar zu einer

Zeit (October) angestellt wurden, in welcher das atmosphärische Ozon in sehr geringer Menge vorhanden war. (Die Schönbein'schen Ozonometer zeigten nach 24stündiger Einwirkung höchstens 2—3 der Scala.) In Uebereinstimmung mit Schönbein fand ich diese Papiere weit weniger empfindlich, und namentlich in ihrer Wirkung träger wie die Jodkaliumstärkepapiere. Während die letzteren nach 24stündiger Einwirkung beim Befeuchten sich stets merklich bläuten, waren die daneben aufgehängten Thalliumpapiere nach Verlauf dieser Zeit noch völlig weifs; erst nach 48 Stunden, in einem Falle sogar erst nach 71 Stunden hatte sich merkliche Färbung eingestellt. Diese Ergebnisse erklären den negativen Erfolg meiner in *Kissingen* angestellten Versuche zur Genüge. Die damals verwendete Thalliumlösung war, wie ich nachher erfuhr, höchstens 1 procentig, und dann war das Papier nur 24 Stunden lang exponirt gewesen. Aber auch schon nach 24stündiger Einwirkung bläuten sich bei meinen späteren Versuchen diese ungefärbten Papiere, wenngleich schwach, aber deutlich, wenn sie mit Guajaktinctur befeuchtet wurden, wie es auch Lamy angiebt. Da nun aber salpetrige Säure bekanntlich Guajaktinctur ebenfalls sehr rasch bläut, so konnte möglicher Weise die Bläuung davon herrühren, dafs die Papiere salpetrige Säure aufgenommen hätten. In diesem Falle aber mufste ein nicht mit Thalliumlösung getränktes Papier, eben so lange Zeit der Luft ausgesetzt, durch Guajaktinctur ebenfalls gebläut werden. Ein Versuch mit solchem Papiere ergab aber ein negatives Resultat, so dafs man demnach annehmen mufste, dafs die Bläuung durch gebildetes Thalliumoxyd hervorgerufen wurde. Um endlich den Einfluss der salpetrigen Säure auf die Reaction kennen zu lernen, wurden nachstehende Versuche angestellt.

1) In einen grofsen Schwefelsäure-Ballon, wie er zur Ozonisirung der Luft mittelst Phosphor benutzt zu werden

pflegt, brachte ich etwa 50 CC. einer 0,1 procentigen Lösung von reinem salpetrigsaurem Ammonium, hierauf verdünnte Schwefelsäure und schüttelte gut um. Nachdem ich mich durch Jodkaliumstärkepapier, sowie durch einen mit Guajaktinctur getränkten Papierstreifen überzeugt hatte, dafs die Luft im Ballon eine hinreichende Menge von salpetriger Säure enthielt, um durch diese beiden Reagentien angezeigt zu werden, wurde ein durch Ozon mäfsig stark gebräuntes Thalliumpapier in den Ballon gehängt. Schon nach einer Stunde war die Bräunung merklich verblafst, aber erst nach 12 Stunden war das Papier völlig ausgebleicht.

2) Ein weifses Thalliumpapier wurde eine Stunde lang in den Ballon gehängt und hierauf in eine mit Ozon stark beladene Luft gebracht. Die Färbung der Papiere trat viel später und schwächer auf, wie bei den nicht der salpetrigen Säure ausgesetzt gewesenen Papieren, immerhin aber war sie eine deutliche.

3) Ein durch Ozon gebräuntes Papier in den Dampf von in einem Becherglase befindlicher Untersalpetersäure gebracht, wurde in Kurzem vollkommen weifs.

Aus diesen Versuchen glaube ich schliefsen zu dürfen, dafs die Angaben von Huizinga im Allgemeinen richtig sind, dafs aber, um die Wirkung des Ozons auf Thalliumpapiere aufzuheben, relativ bedeutende Mengen von salpetriger Säure in Wirksamkeit treten müssen.

Nachdem durch diese Vorversuche die Verwendbarkeit der Thalliumpapiere zur Erledigung der Hauptfrage: ob salpetrige Säure, oder ob Ozon, für mich aufser Frage gestellt war, schritt ich zu den entscheidenden Versuchen, deren Ergebnisse folgende waren. Wenn in den oben erwähnten Versuchen mit den Rieselständern an die Maschine neben den Jodkaliumstärkepapieren Thalliumpapiere befestigt waren, so

zeigten nach 24stündiger Dauer des Versuches die Thalliumpapiere eben so wenig eine bemerkbare Färbung, wie zur Controle entfernt davon aufgehängte Thalliumpapiere. Wenn aber die Papiere mit Guajaktinctur befeuchtet wurden, so nahmen die in der Verstäubungssphäre befindlichen sofort deutlich blaue Färbung an, während die Controlpapiere sich dabei gar nicht, oder viel schwächer bläuten. In einem Versuche blieb bei dem Controlpapiere die Bläuung auch nach 48stündiger Dauer der Einwirkung bedeutend hinter derjenigen zurück, welche das Papier an der Maschine bereits nach 24stündiger Versuchsdauer angenommen hatte. Der stärkeren Bläuung der Jodkaliumstärkepapiere ging die stärkere Bläuung der Thalliumpapiere durch Guajaktinctur parallel. Da demnach die Versuchsdauer zur deutlichen Bräunung der Thalliumpapiere jedenfalls zu kurz war, so wurde nachstehend beschriebener entscheidender Versuch angestellt. An einem Arme der Maschine wurde ein Trichter befestigt, in welchem sich ein Jodkaliumstärkepapier, und ein sehr empfindliches Lackmuspapier befand; an dem anderen Arme war ein Trichter mit Thalliumpapier angebracht.

Zur Controle waren entfernt von der Maschine ein Jodkaliumstärke-, ein Thallium- und ein Lackmuspapier (letzteres vor der Sonne geschützt) aufgehängt. Die Maschine wurde hierauf in Gang gesetzt, 12 Stunden ohne Unterbrechung im Gange erhalten, die Nacht über die ganze Vorrichtung im Freien an derselben Stelle belassen und des anderen Morgens die Maschine wieder in Thätigkeit gesetzt. Abends wurde der Versuch unterbrochen, so dafs also die Papiere 24 Stunden der Verstäubungssphäre und 12 Stunden der Luft bei Nacht exponirt waren. Das Resultat war folgendes: das Jodkaliumstärkepapier, trocken schon durch starke Bräunung auffallend, ergab beim Befeuchten tiefblaue Färbung, entsprechend Nr. 7 bis 8 der Schönbein'schen Scale, während das 36 Stun-

den der gewöhnlichen Luft exponirte Jodkaliumpapier eine etwa Nr. 4 der Scale entsprechende Bläuung ergab. Das Thalliumpapier an der Maschine zeigte deutliche, wenngleich nur schwache bräunliche Färbung und färbte sich mit Guajaktinctur befeuchtet, sofort stark blau, während das Controlthalliumpapier nach 36 stündiger Einwirkung der Luft noch vollkommen weifs war und sich auch mit Guajaktinctur kaum merklich bläute. Nachdem es noch weitere 12 Stunden der Luft ausgesetzt war, war die Bläuung durch Guajaktinctur immer noch schwächer, wie jene des Papiers an der Maschine. Das Lackmuspapier endlich war *völlig ausgebleicht*, während das Controlpapier an Färbung zwar ebenfalls eingebüfst hatte, aber immer noch die charakteristische Farbe zeigte.

Diesen Versuchen eine weitere Ausdehnung zu geben hielt ich für überflüssig, denn kaum waren auf diesem Wege weitere Aufschlüsse zu erwarten. So wie sie vorliegen, glaube ich aus ihnen folgende Schlüsse ziehen zu dürfen:

1) Bei hoch gesteigerter Wasserverdunstung, wie sie z. B. an den Gradirhäusern stattfindet, entsteht ein Körper, der Jodkalium unter Freiwerden von Jod zersetzt und Thalliumoxydul in Oxyd verwandelt.

2) Ein solcher Körper ist in der Luft überhaupt, jedoch in geringerer Menge enthalten.

3) Salpetrigsaures Ammoniak vermag weder aus Jodkalium Jod frei zu machen, auch nicht unter Mitwirkung von Kohlensäure, noch Thalliumoxydul in Oxyd zu verwandeln.

4) Freie salpetrige Säure scheint in der Luft nur sehr ausnahmsweise vorzukommen; gegen die Annahme, dafs sie sich bei den vorstehenden Versuchen in Folge der gesteigerten Verdunstung gebildet habe, spricht, abgesehen davon, dafs Schönbein bei der Wasserverdunstung wohl die Bildung von Ammoniaknitrit, nicht aber jene freier salpetriger Säure

beobachtete, der Umstand, dafs empfindliches Lackmuspapier nicht geröthet, sondern völlig ausgebleicht wurde. Da ferner freie salpetrige Säure Thalliumoxydul nicht in Oxyd zu verwandeln vermag, in den vorstehenden Versuchen aber Thalliumpapiere gebräunt, resp. durch Guajaktinctur gebläut wurden, so konnte die Bläuung der Jodkaliumstärkepapiere jedenfalls nicht durch salpetrige Säure allein, sie mufste auch durch einen Körper hervorgerufen sein, der Thalliumoxydul in Oxyd verwandelt. Der letztgenannte Körper konnte aber auch nicht Wasserstoffsuperoxyd sein, da nach Schönbein's *) Versuchen durch Thalliumoxyd gebräunte Papiere sich bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd ziemlich rasch ausbleichen, was ich in eigens zu diesem Zwecke angestellten Versuchen völlig bestätigt fand.

5) Unter den gegebenen Verhältnissen konnte dieser die Thalliumpapiere bräunende und im Bereiche der Verdunstungssphäre stärker bräunende Körper nur *Ozon* sein, welches, selbst wenn man die Möglichkeit der Bildung freier salpetriger Säure noch festhalten wollte, während der Verdunstung jedenfalls in einer die salpetrige Säure überwiegenden Menge gebildet sein mufste, da sonst die Wirkungen auf Thalliumpapier völlig ausgeblieben wären.

6) Da nach den Versuchen von Andrews **) nicht länger zu bezweifeln ist, dafs der unter gewöhnlichen Verhältnissen in der Atmosphäre enthaltene, Jodkaliumstärke bläuende Körper Ozon ist, so folgt aus den beschriebenen Versuchen, dafs bei der Verdunstung des Wassers der Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak eine Bildung von Ozon parallel gehe, die sich um so energischer gestaltet, je reichlicher die Verdunstung erfolgt; dafs fernerhin die reichlichere Ozon-

*) Journal für praktische Chemie 101, 326.

**) Chem. News 17. Januar 1868, 32; Zeitschrift für Chemie 11, 223.

bildung an den Gradirhäusern wohl kaum auf eine specifische, nur dort wirksame Ursache zurückzuführen, vielmehr eine allgemeine, die Verdunstung begleitende Erscheinung sei.

Die vorstehenden Erörterungen veranlassen mich noch zu einigen Bemerkungen. Wenn wirklich überall, wo reichliche massenhafte Wasserverdunstung stattfindet, auch die Bedingungen reichlicherer Ozonbildung gegeben sind, so sollte man erwarten, dafs, alles Uebrige gleichgesetzt, die Luft an den Küsten und über dem Meere ozonreicher sein müsse, wie die Luft über Binnenländern. Es wäre von Interesse, ozonometrische Bestimmungen der Art miteinander zu vergleichen. Betrachte ich die Tabelle, auf welcher die Versuche von Huizinga zusammengestellt sind *), die derselbe in den Monaten Juli und August auf der Insel *Texel* ausführte, so fallen die ungewöhnlich hohen Zahlen auf, die er mit den Schönbein'schen Ozonometern nach 12 stündiger Exposition derselben erhielt (7, 8, 9, ja 10 der Schönbeinschen Scala, niemals, auch bei Nacht nicht, wo die Reactionen schwächer sind, als bei Tage, *unter* 4 der Scala), während ich in den Monaten September und October bei meinen Versuchen in *Kissingen* und *Erlangen* auch nach 24 stündiger Exposition niemals eine höhere Färbung, wie Nr. 4 der Scala entsprechend, beobachtete.

Nach Allem, was über das Vorkommen des Ozons, des Wasserstoffsuperoxyds und des salpetrigsauren Ammoniaks in der Atmosphäre bekannt ist, stellen diese Körper eine engverbundene Trias dar. Mit Recht hat Struve **) auf den nahen Zusammenhang dieser Körper in der Luft hingewiesen und die Ueberzeugung ausgesprochen, dafs wenn einer dieser

*) Journal für praktische Chemie **102**, 201.

) Zeitschrift für analytische Chemie **8, 317.

Körper nachzuweisen sei, auch die anderen aufzufinden sein müfsten, eine Ueberzeugung, welcher derselbe *) in einer mir während des Niederschreibens dieser Zeilen zugehenden Notiz einen noch bestimmteren Ausdruck giebt. In der That scheinen mir alle in der Luft möglichen Bildungsweisen dieser Körper immer wieder auf eine vorgängige Polarisation, auf ein Activwerden des Sauerstoffs, d. h. auf die Bildung von Ozon zurückzuführen, und was für die drei genannten Körper gilt, gilt auch für in der Luft etwa vorhandene freie salpetrige Säure, wie die einfachste Ueberlegung der directen Bildungsweisen gerade dieser letzteren darthut. Da Struve seine Untersuchungen, wie ich seiner letzten Mittheilung entnehme, fortsetzt, so findet er sich vielleicht veranlafst, auch dem Vorkommen der freien salpetrigen Säure in der Luft nachzuspüren. Es wäre wünschenswerth, über diesen Punkt mehr ins Klare zu kommen, als es bislang der Fall ist.

Ich kann diese Abhandlung nicht schliefsen, ohne den Herren Dr. v. Rad und Dr. Rofshirt, welche mir bei der Ausführung der beschriebenen Versuche sehr werthvolle Hülfe geleistet haben, dafür an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

*) Zeitschrift für analytische Chemie 10, 292.

V. Ueber die chemischen Bestandtheile von Melolontha vulgaris;

von Dr. *Ph. Schreiner.*

Da ich gerade mit zoochemischen Arbeiten im Laboratorium des Herrn Prof. v. Görup-Besanez beschäftigt war, hielt ich es nicht für uninteressant, mit den im Mai des Jahres 1870 so reichlich auftretenden Maikäfern (Melolontha vulgaris) einige eingehende Versuche anzustellen, da meines Wissens von diesen Käfern bis jetzt nur der eigenthümliche, weder durch Säuren noch durch Alkalien angreifbare, in Alkohol und Aether unlösliche Farbstoff*), das leicht verseifbare grünlich gefärbte Fett**) und die chitinhaltige Körperdecke***) einer chemischen Untersuchung unterworfen wurden.

Veranlafst durch die Arbeit der Herren Prof. v. Görup-Besanez und Fr. Will †), die nachgewiesen haben, dafs das Guanin, welches bis jetzt im Guano ††), in der Bauchspeicheldrüse †††), in der Leber, in den irisirenden Massen aus Schuppen und Schwimmblasen von Fischen ††††) gefunden wurde, den Hauptbestandtheil der Excremente der Spinnen bilde und wahrscheinlich auch im sogenannten grünen Organ des Flufskrebses und im Bojanus'schen Organ der Teichmuschel (Anodonta cygnea) vorkomme, habe ich bei vorliegender Untersuchung ein besonderes Augenmerk auf das

*) Ueber den braunen Farbstoff des Maikäfers, von Dr. H. Reinsch. Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer, Jahrgang II, Bd. **8**, 309.

) Das „Maikäferöl" von Wittstein. Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie **5, 66.

***) C. Schmidt, diese Annalen **54**, 298.

†) Diese Annalen **69**, 117.

††) Unger, diese Annalen **59**, 58.

†††) Scherer, daselbst **112**, 257 und 277.

††††) Barreswil, Compt. rend. **58**, 246.

Guanin gerichtet, da zu erwarten steht, dafs dieser Stoff in den niederen Thieren überhaupt eine weitere Verbreitung geniefst. Es gelang mir jedoch nicht, das Guanin in den Maikäfern aufzufinden.

Der Weg, den ich bei dieser Arbeit einschlug, war folgender. Von den gesammten Käfern wurden etwa dreifsig Pfund gesammelt, in einem Mörser zerquetscht und mit Wasser angerührt. Da die so erhaltene breiige Masse ihrer gelatinösen Beschaffenheit wegen nicht colirt werden konnte, so wurde sie durch ein feines Haarsieb gesiebt, wobei nur die Körperdecken der Käfer im Sieb zurückblieben, welche mit Wasser vollkommen ausgewaschen werden konnten. Die durch das Sieb hindurchgegangene Brühe wurde nun in einem kupfernen Kessel zum Kochen erhitzt, alsbald durch ein Colirtuch gegossen, hierauf filtrirt und der Rückstand mit etwas heifsem Wasser angerührt und ausgepreſst; was von der Presse ablief, ebenfalls filtrirt und mit obigem Filtrat vereinigt. Das so gewonnene klare, bräunlich gefärbte Filtrat wurde auf dem Wasserbade auf ein kleineres Volumen eingeengt, durch Bleiessig gefällt und aus dem Filtrat vom Bleiniederschlage das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Als nun die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade ungefähr bis zur Hälfte eingeengt wurde, schied sich ein amorpher, nur in kochendem Wasser löslicher Körper ab, der bei einer näheren Untersuchung sich als Harnsäure mit Kali, Natron und Ammoniak erwies.

Das Filtrat dieser harnsauren Salze wurde weiter bis zur Syrupconsistenz eingeengt und zur Krystallisation in den Keller gestellt. Nach einigen Tagen war eine nicht unbedeutende Abscheidung erfolgt, welche unter dem Mikroscop neben kugeligen Formen des Leucins auch wohlausgebildete Nadeln zu erkennen gab. Mittelst der Bunsen'schen Wasserluftpumpe wurde diese Abscheidung von der Mutterlauge getrennt,

wobei ein den ganzen Filtrirkolben anfüllendes lästiges Schäumen auftrat. Aus der abfiltrirten, wieder in den Keller gestellten Mutterlauge war nach mehreren Tagen eine der ersten gleiche Abscheidung erfolgt. Dieselbe wurde ebenfalls mittelst Luftdruckfiltration von der Mutterlauge getrennt und mit der ersten Abscheidung vereinigt, dann zuerst mit viel Weingeist von 80 pC., später von 70 pC. längere Zeit gekocht, wobei sich das Leucin löste und ein weifser flockiger Körper ungelöst zurückblieb, der unter dem Mikroscop gesehen aus äufserst feinen kleinen Nadeln bestand. Aus der 70 procentigen weingeistigen Lösung schieden sich schon während des Filtrirens weifse Flocken aus von ganz feinen, ziemlich langen mikroscopischen Nadeln, welche auf dem Filter getrocknet zu schön seideglänzenden Blättern zusammenschrumpften. Die Lösung dieser Krystalle in heifsem Wasser zeigte nach dem Erkalten und theilweisem Verdunsten des Lösungsmittels unter dem Mikroscop dieselben Formen — abgestumpfte rhombische Säulen mit zwei Endflächen — wie der aus Wasser umkrystallisirte, in Weingeist ungelöst gebliebene Körper, war also mit diesem identisch. In dem Weingeist hatte sich übrigens von diesem Körper nur eine sehr geringe Quantität gelöst.

Lag nun Anfangs die Vermuthung nahe, dafs der in Weingeist äufserst schwer lösliche Körper mit dem das Leucin so häufig begleitenden Tyrosin identisch sei, so wurde diese Vermuthung doch schon durch die oben genannten, aus der wässerigen Lösung des Körpers erhaltenen Krystalle, welche mit den Krystallformen des Tyrosins keineswegs übereinstimmten, stark erschüttert und dann vollkommen verdrängt, als eine kleine Probe des besprochenen Körpers mit ein wenig concentrirter Schwefelsäure benetzt, nach etwa einer halben Stunde mit Wasser verdünnt, die Säure mit kohlensaurem

Baryt neutralisirt und die Flüssigkeit abfiltrirt wurde, das Filtrat auf Zusatz von neutralem Eisenchloridlösung nicht die für das Tyrosin so charakteristische violette Färbung zeigte.

Als nun der Körper mit einem Stückchen Kalium in einem kleinen Proberöhrchen erhitzt, der Rückstand nach dem vollständigen Verbrennen des Kaliums mit wenig Wasser behandelt, filtrirt, das Filtrat mit Eisenoxyduloxydlösung ein wenig digerirt und dann Salzsäure im Ueberschufs zugesetzt wurde, entstand sofort ein blauer Niederschlag, was einen Stickstoffgehalt des Körpers bekundete.

Eine andere kleine Probe wurde ebenfalls in einem Glasröhrchen mit einem Stückchen Kalium über der Lampe erhitzt, bis die Reduction unter Aufglühen erfolgt war, nach dem Erkalten das Gläschen zerschlagen und der kohlige Inhalt in eine schwach gelblich gefärbte Auflösung von Nitroprussidnatrium gebracht, welche sich dadurch sofort prachtvoll violett färbte. Der Körper enthielt also neben Stickstoff auch Schwefel.

Die Krystalle dieses Körpers, durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak rein dargestellt, sind vollkommen farblos, prachtvoll seideglänzend, geruch- und geschmacklos, hart, knirschen zwischen den Zähnen, lassen sich zu einem weifsen schweren Pulver zerreiben, verlieren auch bei 100° C. nichts an Gewicht und lösen sich in kaltem Wasser schwer, leichter in warmem, sehr wenig in Weingeist, gar nicht in absolutem Alkohol und Aether, dagegen leicht in Kali, Natron, kohlensaurem Ammoniak, kohlensaurem Natron, Weinsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und in Wasser, dem man nur einige Tropfen Ammoniak zugesetzt hat, aus welch' letzterer Lösung der Körper beim allmäligen Verdunsten des Ammoniaks in gröfseren, tafelförmigen, rhombischen Formen auskrystallisirt. In Essigsäure sind die Krystalle schwerer löslich als in den

oben bereits aufgeführten Säuren. Die wässerige Lösung ist ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben. Kocht man die Lösung der Krystalle in Kalilauge mit einer Auflösung von Bleioxyd in Aetzkali, so scheidet sich, wie beim Cystin, eine reichliche Menge von Schwefelblei aus. Mit Natronlauge auf einem Silberblech erhitzt geben die Krystalle einen haftenden schwarzen Flecken von Schwefelsilber. Beim Erhitzen auf Platinblech decrepitiren die Krystalle; zerrieben verbrennt der Körper ohne zu schmelzen, unter Entwickelung des Geruches nach verbrannten Haaren.

Da dieser Körper in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit keinem bis jetzt bekannten übereinstimmte, so wurde zur quantitativen Elementaranalyse geschritten, welche zu nachstehenden Resultaten führte.

I. 0,211 Grm. Substanz mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt gaben 0,257 Kohlensäure = 33,21 pC. Kohlenstoff und 0,130 Wasser = 6,84 pC. Wasserstoff.

0,338 Grm. Substanz mit Kalihydrat und Salpeter in einer Silberschale geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, angesäuert und mit Chlorbaryum gefällt, gaben 0,422 schwefelsauren Baryt = 17,15 pC. Schwefel.

0,2875 Grm. Substanz mit Natronkalk verbrannt neutralisirten von 10 CC. vorgelegter Normalschwefelsäure 3,06 CC., einem Stickstoffgehalt von 14,90 pC. entsprechend.

II. 0,214 Grm. Substanz mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt gaben 0,2665 Kohlensäure = 33,91 pC. Kohlenstoff und 0,131 Wasser = 6,81 pC. Wasserstoff.

Hieraus berechnet sich vorläufig die Formel dieses interessanten Körpers zu:

$$C_5H_{12}N_2SO_3,$$

wie sich aus der Vergleichung nachstehender Werthe ergiebt.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_5	60	33,33	33,21	33,91
H_{12}	12	6,66	6,84	6,81
N_2	28	15,55	14,90	—
S	32	17,77	17,15	—
O_3	48	26,66	—	—
	180	99,97.		

Zu den bis jetzt im thierischen Organismus aufgefundenen schwefel- und stickstoffhaltigen krystallisirbaren Körpern Cystin und Taurin käme also dieser neue Körper, den wir vorläufig und der Kürze halber Melolonthin nennen wollen, als dritter hinzu.

Kommt dem Melolonthin die oben aufgestellte Formel $C_5H_{12}N_2SO_3$ wirklich zu, so unterscheidet es sich in seiner Zusammensetzung vom Cystin durch die Elemente eines Moleculs Acetamid, denn:

$$\begin{array}{l} C_5H_{12}N_2SO_3 \\ -\ C_2H_7NSO_2 \\ \hline = C_3H_5NO \\ = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H_2 \end{matrix}\right\}N \end{array}$$

und von dem Taurin durch die Elemente eines Moleculs Propionitril (= Aethylcyanür), denn:

$$\begin{array}{l} C_5H_{12}N_2SO_3 \\ -\ C_2H_7NSO_3 \\ \hline = C_3H_5N \\ = \left.\begin{matrix} III \\ C_3H_5 \end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix} CN \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \end{array}$$

Leider war die Menge des erhaltenen Melolonthins — im Ganzen nur 1,56 Grm. — zu gering, um eine ausführliche Untersuchung desselben vornehmen zu können, und im laufenden Jahre war das Material nicht in der dazu nöthigen Menge zu beschaffen. Ich behalte mir jedoch vor, den Gegenstand weiter zu verfolgen und namentlich zu versuchen, ob sich der Körper nicht auch aus anderen niederen Thieren gewinnen läfst.

Aus dem Weingeist, mit welchem die oben S. 253 u. 254 erwähnten beiden Abscheidungen gekocht wurden und welcher das Melolonthin ungelöst zurückliefs, schied sich nach vollständigem Erkalten und mehrtägigem Stehen das Leucin — im Ganzen 10 Grm. — ab. Dasselbe zeigte, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol nahezu ganz farblos geworden, immer noch einen erklecklichen Schwefelgehalt. Es wurde

deſshalb nach dem von Herrn Prof. v. Gorup-Besanez*) angegebenen Verfahren in mäſsig verdünnter Kalilauge gelöst, eine Lösung von Bleioxyd in Aetzkali hinzugefügt, gekocht, vom ausgeschiedenen Schwefelblei abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure genau neutralisirt, im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand gepulvert, mit Alkohol ausgekocht und heifs filtrirt. Von dem nun in schönen perlmutterglänzenden Blättchen sich ausscheidenden Leucin wurde nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung gemacht, welche folgende Resultate lieferte :

0,358 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt gaben 0,717 Kohlensäure = 54,62 pC. Kohlenstoff, und 0,327 Wasser = 10,14 pC. Wasserstoff.

Die erhaltenen Werthe stimmen mit den von der Formel des Leucins verlangten, wie nachstehende Vergleichung ergiebt, überein.

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	54,96	54,62
H_{13}	13	9,92	10,14
N	14	10,68	—
O_2	32	24,42	—
	131	99,98.	

Die Mutterlauge, aus welcher das Melolonthin und Leucin auskrystallisirt war, wurde nach der von C. Neubauer**) mitgetheilten Methode mit Wasser verdünnt, Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction und dann eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzugesetzt, worauf ein flockiger, dem Thonerdehydrat ähnlicher Niederschlag entstand. Nach dem Absitzen wurde dieser Niederschlag mit schwach ammoniakhaltigem Wasser zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filter vollkommen ausgewaschen und mit Sal-

*) Diese Annalen **118**, 231.

) Zeitschrift f. analyt. Chemie **6, 33.

petersäure von 1,1 spec. Gewicht in einem Kölbchen so lange erhitzt, bis sich alles gelöst hatte. Aus der salpetersauren Lösung war nach sechs Stunden eine reichliche Menge schneeweifser mikroscopischer Nadeln in Flocken auskrystallisirt. Diese Krystalle wurden abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Das ablaufende Waschwasser reagirte sehr bald nicht mehr sauer und gab mit Salzsäure keine Trübung mehr. Eine Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Silberbestimmung dieser schneeweifsen glänzenden Verbindung — im Ganzen 1,2 Grm. — führte zu folgenden Resultaten:

0,403 Grm. bei 100° C. getrocknete Substanz im Porcellanschiffchen mit Sauerstoffgas Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt, lieferten 0,302 Kohlensäure = 20,4 pC. Kohlenstoff, 0,060 Wasser = 1,6 pC. Wasserstoff und 0,148 Silber = 35,4 pC.

Daraus berechnet sich die Formel $C_5H_4N_5O_4Ag$, welche mit der des salpetersauren Silberoxyd-Sarkins übereinstimmt, wie sich aus der Vergleichung nachstehender Werthe ergiebt.

	Berechnet		Gefunden
C_5	60	19,6	20,4
H_4	4	1,3	1,6
N_5	70	22,9	—
O_4	64	20,9	—
Ag	108	35,2	35,4
	306	99,9.	

Aus der salpetersauren Mutterlauge des gewonnenen salpetersauren Silberoxyd-Sarkins hatte sich nach zehn Tagen noch eine kleine Quantität eines ähnlichen Körpers abgeschieden, welcher unter dem Mikroscop betrachtet aus Anhäufungen von haarfeinen Nadeln und wawellitförmigen Krystallaggregaten bestand. Als ich diese Krystalle aufs Filter brachte und mit Wasser auszuwaschen versuchte, reagirte das ablaufende Waschwasser sehr lange sauer und gab mit Salzsäure fortwährend eine schwache Opalisirung, ganz so wie es Strecker*) vom salpetersauren Silberoxyd-Xanthin ange-

*) Diese Annalen **108**, 149.

geben hat. Leider erlaubte mir die geringe Quantität, die ich von diesem Körper erhalten hatte, nicht, ihn aus dieser Silberverbindung zu isoliren, um durch die quantitative Elementaranalyse seine Identität mit dem Xanthin zu erhärten.

Aus der Mutterlauge, welche das Melolonthin, Leucin, Sarkin und Xanthin geliefert hatte, konnte kein weiterer chemisch charakterisirter Körper mehr erhalten werden.

Als der Seite 253 erwähnte Niederschlag durch Bleiessig in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff entbleit, das Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat eingeengt wurde, schied sich eine nicht unbedeutende Menge Harnsäure aus.

Aus dem Filtrate der gewonnenen Harnsäure, welches weder mit essigsaurem Kupferoxyd beim Kochen, noch auf Zusatz von Ammoniak und einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag gab, schied sich auch nach längerem Stehen nichts mehr ab.

Der im Wasser ungelöst gebliebene Theil, welcher als Coagulum abfiltrirbar wurde, als ich die breiigen Weichtheile der Käfer, wie oben erwähnt, mit Wasser in einem Kessel aufkochte, wurde mit warmer concentrirter Salzsäure ausgezogen. Aus dieser Lösung fiel bei der Neutralisation mit Ammoniak eine erkleckliche Quantität oxalsaurer Kalk nieder.

Fassen wir die Resultate vorliegender Untersuchung zusammen, so ergiebt sich, dafs durch dieselbe in den Maikäfern mit Bestimmtheit nachgewiesen wurden:

I. Ein neuer stickstoff- und schwefelhaltiger, krystallisirbarer Körper, das *Melolonthin*.

II. *Leucin*.

III. *Sarkin* und zweifelhafte Spuren von *Xanthin*.

IV. Reichliche Mengen von *Harnsäure* und *harnsauren Salzen*, und

V. Reichliche Mengen von *oxalsaurem Kalk*.

Anhang.

Dafs Leucin, ebensowohl auf künstlichem Wege durch Behandlung gewisser Gewebe und Organe mit Schwefelsäure dargestellt, als auch aus Organen auf die eine oder andere Weise abgeschieden, meist mit wechselnden Mengen einer schwefelhaltigen Substanz gemengt sei, welche selbem sehr hartnäckig anhänge, wurde zuerst von Städeler *) bemerkt. Gleichzeitig machte derselbe Forscher die Beobachtung, dafs durch die Beimengung dieses schwefelhaltigen Körpers, dessen Natur zur Zeit noch unermittelt ist, der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Leucins bei der Analyse herabgedrückt wird.

Da dasselbe auch stattfinden müfste, wenn der das Leucin begleitende schwefelhaltige Körper mit dem von mir in den Maikäfern aufgefundenen Melolonthin identisch wäre, so versuchte ich, um darüber Gewifsheit zu erlangen, ob es nicht möglich sei, bei der Darstellung eines gröfseren Quantums von Leucin den dasselbe begleitenden schwefelhaltigen Körper zu isoliren.

Zu diesem Zwecke nahm ich zehn Pfund Hornspäne in Arbeit; dieselben wurden nach dem von Schwanert **) empfohlenen Verfahren mit Schwefelsäure übergossen, die braungelbe Lösung 24 Stunden unter stetem Erneuern des verdampfenden Wassers in einem kupfernen Kessel gekocht. Die noch heifse Flüssigkeit ward hierauf zur Entfernung der freien Schwefelsäure mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction vermischt, der sich abscheidende Gyps abfiltrirt und das eingeengte Filtrat zur Abscheidung des noch in Lösung befind-

*) Städeler, wissenschaftliche Mittheilungen der Züricher naturf. Gesellschaft, März 1860, 155.

) Diese Annalen **102, 222.

lichen Kalkes mit Oxalsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Nachdem der gefällte oxalsaure Kalk abfiltrirt war, wurde das Filtrat bis zum Erscheinen einer Krystallhaut eingedampft und in den Keller gestellt. Nach mehrtägigem Stehen war eine reichliche Abscheidung erfolgt, welche abfiltrirt und nach dem Auspressen mit 70 procentigem Alkohol gekocht wurde, wobei das Leucin in Lösung ging und Tyrosin ungelöst zurückblieb. Das Leucin war auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol immer noch stark gefärbt; es wurde deshalb mit Thierkohle gekocht, abfiltrirt, dann eingedampft und das ausgeschiedene Leucin nach dem Pressen zwischen Fliefspapier aus kochendem Alkohol von 80 pC. umkrystallisirt, in welchem es sich vollkommen löste, und aus welchem es sich jetzt in ganz farblosen, prächtig perlmutterglänzenden Blättchen abschied. Auch dieses so gewonnene Leucin erwies sich bei vorgenommener Prüfung als schwefelhaltig.

Das in Alkohol ungelöst zurückgebliebene Tyrosin, mit welchem etwa vorhandenes Melolonthin hätte vermischt sein sollen, wurde mehrmals aus Wasser umkrystallisirt, wobei unter den Krystallen niemals die Formen des Melolonthins bemerkt werden konnten. Auch zeigte sich dieses Tyrosin bei vorgenommener Prüfung vollkommen schwefelfrei. Der das Leucin begleitende schwefelhaltige Körper ist also mit dem Melolonthin entweder überhaupt nicht identisch, oder seine Löslichkeit wird durch die gleichzeitige Anwesenheit von sehr viel Leucin so modificirt, dafs eine Isolirung desselben durch Alkohol unmöglich ist.

Ueber die normalen Paraffine;

von *Carl Schorlemmer.*

(Eingelaufen den 14. December 1871.)

Die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe verhalten sich bekanntlich in der Kälte sehr indifferent gegen oxydirende Körper, und aus diesem Grunde hat man die festen Glieder dieser Reihe *Paraffine* genannt. Nach dem Vorschlag von Henry Watts *) bezeichne ich die ganze Gruppe mit diesem Namen. Das einzige bis jetzt bekannte Mittel um Derivate der Paraffine zu erhalten ist die Einwirkung von Chlor; wie die Versuche von Berthelot, Cahours und Pelouze, sowie meine eigenen gezeigt haben, bilden sich dabei als erstes Product Chloride der einwerthigen Alkoholradicale, aus welchen sich durch Doppelzersetzung andere Verbindungen darstellen lassen. Die daraus gewonnenen Alkohole liefern bei der Oxydation Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt im Molecul, es sind folglich primäre Alkohole.

Nach Pelouze und Cahours ist aber der aus Steinöl dargestellte Octylalkohol identisch mit dem s. g. Caprylalkohol aus Ricinusöl **); zu demselben Resultate kam später Chapman ***). Dieser Alkohol wurde damals für einen primären gehalten. Nachdem ich aber nachgewiesen hatte, dafs er Methylhexylcarbinol, also ein secundärer Alkohol †) ist, fand ich es nothwendig, denselben nochmals mit dem aus Steinöl dargestellten zu vergleichen und sorgfältig die Oxydationsproducte des letzteren zu studiren, was weder Pelouze

*) A Manual of Chemistry by Fownes. 10. edition. p. 548.
) Ann. chim. phys. [4] **1, 5.
***) Chem. Soc. Journ. [2] **8**, 290.
†) Diese Annalen **147**, 222.

und Cahours, noch Chapman gethan hatten; das Resultat war, dafs der aus dem Octan des Steinöls gewonnene Alkohol ein Gemische ist von einem primären Alkohol mit Methylhexylcarbinol und dafs demnach bei der Einwirkung von Chlor auf Octan sich zugleich ein primäres und ein secundäres Chlorid bilden *).

Diese Beobachtung machte es äufserst wahrscheinlich, dafs andere Paraffine sich gegen Chlor ähnlich verhalten, um so mehr, als ich früher bei der Oxydation des Amylalkohols aus Steinöl ein Aceton erhielt, dessen Bildung ich mir damals nicht erklären konnte **). Versuche, die ich zunächst mit Hexan anstellte, bestätigten diese Annahme. Die Gründe, warum ich bei meinen ersten Untersuchungen die Gegenwart der secundären Verbindungen übersehen hatte, sind folgende. Das Gemisch, aus dem die Chloride abgeschieden wurden, enthielt neben grofsen Mengen von nicht angegriffenem Kohlenwasserstoff auch höher chlorirte Producte; die Siedepunkte der zwei Chloride liegen nur 10° von einander entfernt, die Hauptmenge destillirt aber innerhalb dieser Grenzen bei fast constanter Temperatur. Diese constant siedende Flüssigkeit wurde nun für das reine Chlorid gehalten, während die kleineren Mengen, welche etwas unterhalb und oberhalb dieser Temperatur siedeten, für Gemische des Chlorids mit Kohlenwasserstoff oder mit chlorreicheren Substitutionsproducten angesehen wurden. Um die Chloride in die Alkohole zu verwandeln, wurden sie zunächst durch Erhitzen mit Kaliumacetat in die Essigäther verwandelt; dabei zerfällt aber ein grofser Theil des secundären Chlorids in Chlorwasserstoff und ein Olefin, das durch fractionirte Destillation von den Essigäthern getrennt werden mufste. Nur der am höchsten siedende Theil

*) Diese Annalen **152**, 152.
) Proc. Roy. Soc. **15, 131.

der letzteren, der vorzugsweise aus der primären Verbindung besteht, wurde als der reine Aether betrachtet und in den Alkohol verwandelt. Die Ausbeute an letzterem war schliefslich eine geringe, so dafs die daraus gewonnene Säure nicht isolirt werden konnte, sondern nur durch Analyse der Silbersalze nachgewiesen wurde, bei deren Darstellung die kleine Menge des gebildeten Acetons in Wasser gelöst blieb und so übersehen wurde.

Nachdem ich einmal festgestellt hatte, dafs durch Behandlung der Paraffine mit Chlor sich ein Gemisch von primären und secundären Chloriden bildet, lag zunächst die Aufgabe vor, zu ermitteln, unter welchen Bedingungen das eine oder andere dieser Chloride entsteht. Um entscheidende Ergebnisse zu erhalten war es nöthig, gröfsere Mengen eines Kohlenwasserstoffs in Arbeit zu nehmen; ich wählte deshalb zu meinen nächsten Versuchen den *Hexylwasserstoff* oder das *Hexan* C_6H_{14} aus Steinöl, ein Kohlenwasserstoff, der bekanntlich schon von Cahours und Pelouze ausführlich untersucht wurde und der sich leicht in der nöthigen Menge beschaffen läfst. Derselbe wurde mit Chlor unter den folgenden Bedingungen behandelt:

1) Trockenes Chlor wurde unter guter Abkühlung eingeleitet.

2) Dasselbe wurde in Gegenwart von Jod in der Kälte einwirken lassen.

3) Chlor wurde in den Dampf des siedenden Kohlenwasserstoffs eingeleitet.

4) Chlor wurde in Gegenwart von Jod in den Dampf geleitet.

Als Resultat stellte sich heraus, dafs in allen vier Fällen das erste Substitutionsproduct aus einem Gemisch von primärem und secundärem Hexylchlorid bestand. Weiter ergab sich aber noch, dafs bei Gegenwart von Jod, oder wenn Chlor

in den flüssigen Kohlenwasserstoff geleitet wurde, immer eine beträchtliche Menge höher chlorirter Producte gebildet wurde; während wenn man reines Chlor auf den Dampf einwirken läfst, die Bildung der chlorreicheren Producte fast gänzlich zu vermeiden ist. Bei der Untersuchung anderer Kohlenwasserstoffe wurde daher stets die letztere Methode angewandt.

Der Apparat bestand aus einem grofsen, mit doppelt durchbohrtem Korke versehenen Kolben, in welchen einerseits die zur Zuführung von Chlor bestimmte Röhre bis zur unteren Mündung des Halses eintauchte und der andererseits mit einem aufsteigenden Kühler verbunden war, dessen oberes Ende mit einer Reihe von Absorptionsflaschen in Verbindung stand, die Natronlauge enthielten und dazu bestimmt waren, den durch die reichlich entweichenden Salzsäuredämpfe mitgerissenen Kohlenwasserstoff zu verdichten. Bei Einleitung eines mäfsig starken trockenen Chlorstroms in den Dampf des gelinde siedenden Kohlenwasserstoffs verschwand die Farbe des Chlors augenblicklich und die gebildeten Chloride flossen in öligen Streifen an den Wänden des Kolbens herab. Die Einwirkung wurde jeden Abend unterbrochen, der nicht angegriffene Kohlenwasserstoff abdestillirt und wiederholt auf dieselbe Weise behandelt. Die Chloride wurden mit der erforderlichen Menge von Kaliumacetat und ihrem gleichen Volum concentrirter Essigsäure in zugeschmolzenen Glasröhren zwei bis drei Stunden lang im Luftbad auf 190 bis 200° erhitzt, wobei sie vollständig zersetzt wurden. Der Inhalt der Röhren wurde nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und aus der sich abscheidenden leichteren Schicht die Olefine von den Essigäthern durch fractionirte Destillation getrennt. Die Essigäther wurden durch weingeistige Kalilauge zersetzt, die Alkohole aus der Lösung mit Wasser abgeschieden, wiederholt mit kleinen Mengen von Wasser gewaschen, zuerst mit

geschmolzener Potasche und schliefslich über Aetzbaryt getrocknet.

Während weder das Gemisch der Chloride, noch das der Acetate sich auch nur annähernd durch fractionirte Destillation in seine Bestandtheile zerlegen läfst, können die Alkohole leicht in zwei fast constant siedende Theile geschieden werden, deren Siedepunkte gegen 10° von einander entfernt liegen; die dazwischen siedende Fraction ist nur unbedeutend. Aber trotz dieser anscheinend ziemlich vollständigen Trennung sind, wie dies zu erwarten war, die constant siedenden Flüssigkeiten keine reinen Verbindungen; die mit niedrigerem Siedepunkt besteht vorzugsweise aus dem secundären Alkohol, enthält aber stets noch eine nicht unbeträchtliche Beimischung des primären Alkohols, dessen Hauptmenge sich natürlich in der höher siedenden Fraction vorfindet, der aber, wie die Oxydationsproducte zeigen, ebenfalls noch secundärer Alkohol beigemischt ist.

Um die Alkohole zu oxydiren bediente ich mich, wie schon früher einer Lösung, bestehend aus zwei Theilen Kaliumdichromat, drei Theilen Schwefelsäure und zehn Theilen Wasser, welche allmälig und unter guter Abkühlung dem Gemische der Alkohole zugesetzt wurde, bis eine bleibende bräunliche Färbung der Flüssigkeit eintrat. Nach längerem Stehen und öfterem Umschütteln wurde mit viel Wasser verdünnt und abdestillirt, wobei das gebildete Aceton mit den ersten Antheilen überging. Der Rückstand wurde wieder mit Wasser verdünnt und abdestillirt und diese Operation so lange wiederholt als das Destillat noch saure Reaction zeigte. Die Destillate wurden mit Soda neutralisirt, die Lösung eingedampft und aus dem Rückstand die gebildete Säure mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Um die Acetone zu isoliren wurde das erste Destillat wiederholt destillirt, wobei das Aceton stets mit

den ersten Antheilen überging und schliefslich durch Zusatz von Potasche vollständig abgeschieden.

Normaler Amylwasserstoff oder Pentan)*, C_5H_{12}.

Das Pentan ist eine leicht bewegliche farblose Flüssigkeit, die bei 37 bis 39° siedet. Ich habe dasselbe zuerst in dem leichten Oele des Cannelkohlentheeres aufgefunden**); es findet sich auch in den Destillationsproducten der Boghead-kohle und in reichlicher Menge im pensylvanischen Steinöl. Nach Pelouze und Cahours enthält das Steinöl nur den bei 30° siedenden Amylwasserstoff***), während Warren angiebt, dafs dasselbe zwei isomere Kohlenwasserstoffe C_5H_{12} enthält, von denen der eine bei 30° und der andere bei 37° siedet †). Meine neueren Untersuchungen haben mich zu demselben Resultate geführt; der früher von mir beschriebene, bei 35° siedende Amylwasserstoff††), sowie natürlich auch die daraus erhaltenen Derivate waren Gemische. Das Steinöl, welches ich bei der vorliegenden Arbeit benutzte, enthielt nur geringe Mengen des bei 30° siedenden Kohlenwasserstoffs; durch sorgfältig geleitete fractionirte Destillation gelang es mir, gegen 800 CC. von reinem, constant bei 37 bis 39° siedenden Pentan zu gewinnen, dessen Siedepunkt durch weitere Fractionirung unverändert blieb.

Das daraus auf oben beschriebene Weise erhaltene Gemenge der Chloride siedete zwischen 95 und 110°; die Haupt-

---

*) Nach Hofmann's Vorschlag wäre dieser Kohlenstoff mit Quintan zu benennen und seine Derivate Quintylverbindungen. Ich ziehe jedoch die Ausdrücke Pentan und Pentyl vor; da sich für die folgenden Radicale die Namen Hexyl, Heptyl u. s. w. ganz eingebürgert haben.

) Diese Ann. **125, 103.

***) Ann. chim. phys. [4] **1**, 1.

†) Chem. News **13**, 98. (From memoirs of Amer. Academy.)

††) Proc. Roy. Soc. **15**, 131.

menge destillirte ziemlich constant bei 100 bis 102°; durch Zersetzung mit Kaliumacetat erhielt man daraus das bei 39 bis 40° siedende Pentylen und die zwischen 135 und 145° siedenden Pentylacetate. Die daraus abgeschiedenen Alkohole liefsen sich leicht in einen bei 120 bis 122° und einen zwischen 134 und 137° siedenden Antheil zerlegen; der Geruch der Alkohole hat grofse Aehnlichkeit mit gewöhnlichem Fuselöl. Die Oxydationsproducte der Alkohole bestanden aus *Methylpropylketon* $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\right\}CO$ und *normaler Valeriansäure* oder *Pentylsäure* $C_5H_{10}O_2$.

Das Methylpropylketon $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\right\}CO$ siedet bei 102 bis 105°, hat also denselben Siedepunkt, wie das durch Destillation eines Gemisches von Calciumacetat und Calciumbutyrat erhaltene Aceton, so wie das durch Oxydation des Pseudoamylalkohols gewonnene. Es verbindet sich mit den Bisulfiten der Alkalimetalle zu krystallinischen Verbindungen, und wird, mit der oben erwähnten Oxydationsflüssigkeit erwärmt, unter schwacher Kohlensäureentwickelung zu Essigsäure und Propionsäure oxydirt. Die Säuren wurden in die Natriumsalze verwandelt und dann durch successive Destillation mit ungenügenden Mengen von Schwefelsäure in vier Fractionen getrennt, welche durch Kochen mit Silbercarbonat in die Silbersalze übergeführt wurden:

	berechnet für Silberpropionat	59,67
1. Fraction.	Kleine weifse Nadeln; 0,3335 Grm. gaben 0,199 Ag	= 59,67
2. „	Ging verloren.	
3. „	Undeutliche Nadeln; 0,481 Grm. gaben 0,307 Ag	= 63,69
4. „	Glänzende flache Nadeln; 0,2095 Grm. gaben 0,135 Ag	= 64,50
	berechnet für Silberacetat	64,67.

Die durch Oxydation des primären Alkohols gebildete Säure enthielt noch kleine Mengen von Essigsäure und Propionsäure, von denen sie durch Destillation getrennt wurde. Sie siedet bei 184 bis 187° und riecht der gewöhnlichen

Buttersäure sehr ähnlich; es sind dieses die Eigenschaften der normalen Valeriansäure*). Das Silbersalz wurde durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat und Umkrystallisiren des Niederschlags aus kochendem Wasser in wolligen Nadeln erhalten. Es wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

0,834 Grm. gaben 0,4304 Ag;

berechnet für $C_5H_9AgO_4$	gefunden
51,67	51,60.

Das Baryumsalz wurde durch Sättigen der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt. Aus der heifs gesättigten wässerigen Lösung krystallisirt es in übereinandergeschobenen perlglänzenden Blättchen von der Formel $Ba(C_5H_9O_2)_2 + 1^1/_2 H_2O$.

0,5967 Grm. verloren beim Trocknen bei 180° 0,040 Wasser, entsprechend 6,7 pC.; die Formel verlangt 7,4 pC.

Der trockene Rückstand lieferte beim Glühen 0,3265 $BaCO_3$, entsprechend 40,8 pC. Ba; die Theorie erfordert 40,4 pC.

Nach Lieben und Rossi ist das durch Verdunstung der Lösung erhaltene Salz wasserfrei; ich habe daher nach der Veröffentlichung von deren ausführlicher Arbeit über die normale Valeriansäure dieses Salz nochmals dargestellt; beim freiwilligen Verdampfen der Lösung hinterblieb es in kleinen Blättchen und Nadeln, die nach längerem Stehen an der Luft bei 180° getrocknet wurden und dabei noch 2,6 pC. Wasser verloren, was $^1/_2 H_2O$ entspricht; wahrscheinlich ist das hiesige feuchte Klima die Ursache, dafs ich es nicht wasserfrei erhielt.

0,3160 Grm. des bei 180° getrockneten Salzes gaben 0,1832 $BaCO_3$, entsprechend 40,3 pC. Ba.

Calciumvalerat, durch Sättigen der Säure mit Kalkmilch dargestellt, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wäs-

*) Diese Annal. 159, 58.

serigen Lösung in glänzenden Blättchen von der Formel $Ca(C_5H_9O_2)_2 + 1^1/_2 H_2O$.

0,2955 Grm. bei 180° getrocknet verloren 0,0293 Wasser, entsprechend 9,9 pC., während die Formel 10 pC. H_2O verlangt.

Der trockene Rückstand gab 0,111 $CaCO_3$, was 16,7 pC. Ca entspricht; die Theorie verlangt 16,5 pC. Ca.

Das von Lieben und Rossi in derselben Weise dargestellte Calciumsalz enthielt nur 1 Molecul Krystallwasser, im Uebrigen aber stimmen die Eigenschaften der beiden Salze vollständig überein; die kalt gesättigte Lösung scheidet beim Erhitzen glänzende Blättchen ab, die sich beim Erkalten zum gröfsten Theil wieder auflösen. Andererseits giebt eine bei 100° gesättigte Lösung einen krystallinischen Niederschlag bei ungefähr 70°, der bei weiterem Erkalten allmälig sich fast ganz wieder löst. Ich habe diese Versuche genau nach Lieben's und Rossi's Angaben wiederholt und genau dieselben Eigenschaften beobachtet, welche dieselben von ihrem Salze beschreiben.

Aufser der normalen Valeriansäure und dem Methylpropylketon erhielt ich bei der Oxydation der Alkohole auch eine kleine Menge einer hoch siedenden Flüssigkeit mit angenehmem Aepfelgeruch, die beim Verseifen mit Aetzkali normale Valeriansäure und zwischen 134 und 137° siedenden normalen Amylalkohol lieferte, also der Hauptsache nach aus normalem Valeriansäure-Amyläther bestand.

Die im Vorliegenden beschriebenen Derivate des Pentans lassen keinen Zweifel, dafs derselbe der normale Amylwasserstoff ist und ihm folgende Constitution zukommt: $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$.

Normaler Hexylwasserstoff oder Hexan.

Dieser Kohlenwasserstoff ist zuerst von Cahours und Pelouze im amerikanischen Steinöl aufgefunden worden. Derselbe findet sich auch im leichten Steinkohlentheeröl,

namentlich in dem aus Cannelkohle und Bogheadkohle. Nach Warren *) enthält das Steinöl aufserdem noch einen isomeren, bei 61,3° siedenden Kohlenwasserstoff. In dem Steinöl, das ich benutzte und das aus verschiedenen Bezugsquellen stammte, konnte ich letzteren nicht nachweisen; die zwischen 40 und 68° liegenden Fractionen waren nur höchst unbedeutend und wurden bei jeder weiteren Destillation kleiner und kleiner.

Die durch Einwirkung von Chlor auf Hexan erhaltenen Chloride sieden zwischen 120 und 130°; durch wiederholtes Fractioniren erhält man die Hauptmenge, wie es auch Cahours und Pelouze fanden, als eine constant bei 125 bis 126° siedende Flüssigkeit, welche jedoch, wie schon erwähnt, ein Gemisch von primärem und secundärem Hexylchlorid ist. Durch Erhitzen mit Kaliumacetat wurden sie in die Essigäther verwandelt, wobei zugleich eine grofse Menge von bei 69 bis 70° siedendem Hexylen C_6H_{12} entstand; das Gemisch der Essigäther siedet zwischen 158 und 170° und nicht wie Pelouze und Cahours, die es für eine einfache Verbindung hielten, angeben bei 145°. Die durch Verseifen mit Aetzkali daraus erhaltenen Alkohole liefsen sich durch fractionirte Destillation in einen bei 140 bis 141° und einen zwischen 150 und 155° siedenden Antheil zerlegen. Da die Oxydationsproducte aber zeigten, dafs die Alkohole durch Destillation nur unvollständig getrennt wurden, führte ich sie in die Jodide über. Der bei 140° siedende Alkohol lieferte ein Jodid, welches nach wiederholter fractionirter Destillation bei 164 bis 169° siedete. Es wurde mit Eisessig und Kaliumacetat auf 100° erhitzt. Beinahe die Hälfte des Jodids zerfiel dabei in Jodwasserstoff und Hexylen; das nebenbei gebildete Acetat siedete bei 155

*) Chem. News 12, 74.

bis 159°; die kleine Menge des daraus regenerirten Alkohols konnte ich nicht näher untersuchen, da sie verloren ging. Von dem aus dem bei 150 bis 155° siedendem Alkohol gewonnenen Hexyljodid kochte die gröfste Menge bei 170 bis 171°; mit Kaliumacetat zersetzt lieferte dasselbe $^1/_6$ Hexylen und $^5/_6$ des bei 160 bis 164° siedenden Hexylacetats; der daraus wiedergewonnene Alkohol kochte bei 149 bis 152°; bei der Oxydation lieferte er neben Capronsäure auch noch eine nicht unbedeutende Menge des gleich zu beschreibenden Methylbutylketons. Es war folglich nicht gelungen auf diesem Wege eine Trennung der zwei Alkohole zu erzielen; die Siedepunkte der beiden Jodide liegen zu nahe zusammen.

Das *Methylbutylketon* $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\right\}CO$, welches neben Capronsäure bei der Oxydation des Alkoholgemenges erhalten wird, ist eine angenehm riechende, bei 126 bis 128° siedende Flüssigkeit, welche mit den Bisulfiten der Alkalimetalle krystallinische Verbindungen bildet. Es hat also ganz die Eigenschaften des von Erlenmeyer und Wanklyn durch Oxydation des secundären Hexylalkohols aus Mannit gewonnenen Acetons. Wie letzteres so liefert auch das von mir erhaltene Aceton bei weiterer Oxydation Essigsäure und Buttersäure, welche auf oben schon erwähnte Weise in die Silbersalze übergeführt wurden.

	Berechnet für Silberbutyrat	55,38
1. Fraction.	Krystallinische Krusten; 0,792 Grm. gaben 0,440 Ag	= 55,56
2. „	Kleine Nadeln; 0,2758 Grm. gaben 0,153 Ag	= 55,47
3. „	Kleine Nadeln; 0,3695 Grm. gaben 0,2335 Ag	= 63,18
4. „	Glänzende flache Nadeln; 0,966 Grm. gaben 0,646 Ag	= 64,85
	berechnet für Silberacetat	64,67.

Um die erhaltene Buttersäure näher zu untersuchen, wurden die sauren wässerigen Destillate wiederholt destillirt, wobei die Buttersäure mit den ersten Antheilen überging, während die Essigsäure zum gröfsten Theile im Rückstand blieb. Die

wässerige Lösung der Buttersäure wurde mit Kalkmilch neutralisirt; das erhaltene Calciumbutyrat zeigte alle die charakteristischen Eigenschaften des Salzes der normalen Buttersäure. Beim Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade schied es sich als schaumartige, von Wasser nicht benetzbare Masse ab. Die kalt gesättigte Lösung, die sich in einer zugeschmolzenen Röhre befand, schied beim Erwärmen auf 70 bis 80° glänzende Krystallblättchen aus, welche sich beim Erkalten langsam aber vollständig lösten; dieser Versuch wurde häufig und stets mit demselben Resultate wiederholt.

Die *Capronsäure*, welche als Oxydationsproduct des primären Alkohols erhalten wurde, hat einen sauren schweifsartigen Geruch und siedet bei 200 bis 205°.

Das *Silbersalz* wurde als weifser Niederschlag erhalten, der aus kochendem Wasser in kleinen Nadeln krystallisirt.

1) 0,5029 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,2444 Ag.

2) Die Mutterlauge wurde durch Eindampfen concentrirt und so eine zweite Krystallisation erhalten; 0,1660 Grm. gaben 0,080 Ag.

	Gefunden	
Berechnet für $C_6H_{11}AgO_2$	1.	2.
48,48 Ag	48,59	48,19.

Das *Calciumsalz* ist in heifsem Wasser löslicher als in kaltem und scheidet sich beim Abkühlen der heifs gesättigten Lösung in glänzenden Blättchen aus; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung krystallisirt es in verzweigten Nadeln.

Am Charakteristischsten für meine Säure ist das *Baryumsalz;* dasselbe konnte auf keine Weise krystallisirt erhalten werden, sondern schied sich beim Verdampfen der wässerigen wie der weingeistigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sowohl als bei höherer als amorphe Haut aus und trocknete schliefslich zu einer gummiartigen Masse ein. Ich habe die Salze dieser Säure nicht eingehender untersucht, da die Capronsäuren verschiedenen Ursprungs noch zu wenig studirt sind, um vergleichende Anhaltspunkte zu bieten. Die Oxyda-

tionsproducte des secundären Hexylalkohols — Essigsäure und Buttersäure — sind genügend zur Feststellung der Constitution des im Steinöl enthaltenen Hexans; dasselbe ist ein normales Paraffin und seine Constitution ist:

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$.

Hexan aus Mannit.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde von Erlenmeyer und Wanklyn durch Erhitzen des aus Mannit dargestellten secundären Hexyljodids mit Zink und Wasser erhalten. Ich erhielt denselben durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf dieses Jodid bei gewöhnlicher Temperatur. Das erhaltene Product liefs sich durch fractionirte Destillation in einen die Hauptmenge ausmachenden, gegen 70° siedenden Antheil, und einen kleineren gegen 200° siedenden zerlegen. Die bei 70° siedende Flüssigkeit stellte sich bei näherer Untersuchung als ein Gemenge von Hexan mit etwas Hexylen heraus. Um letzteres zu entfernen wurde zu der gut abgekühlten Flüssigkeit so lange Brom gefügt, als dessen Farbe noch verschwand und das Hexan durch Destillation vom Hexylendibromid getrennt.

Das durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure und Rectification über Natrium rein erhaltene Hexan siedet constant bei 71,5° und hat bei 17° das spec. Gew. 0,6630. Durch Einleiten von Chlor in den Dampf desselben wurde ein Product erhalten, welches fast constant zwischen 126 bis 128,5° destillirte; der Siedepunkt stieg zuletzt auf 130°. Das daraus dargestellte Alkoholgemenge liefs sich ebenfalls leicht in zwei Theile zerlegen; zwei Drittel siedeten constant bei 140 bis 141°, zwischen 141 und 150° ging nur eine kleine Menge über, der Rest destillirte bei 150 bis 153°. Die Oxydationsproducte der Alkohole bestanden aus *Methylbutylketon* und *Capronsäure*.

Das Methylbutylketon, welches in vorwiegender Menge erhalten wurde, siedete constant bei 127° und lieferte bei weiterer Oxydation Essigsäure und *normale* Buttersäure, welche durch nähere Untersuchung des Calciumsalzes wie oben beschrieben nachgewiesen wurde.

Die auf oben beschriebene Weise erhaltenen Silbersalze gaben bei der Analyse nachstehendes Resultat:

	Berechnet für Silberbutyrat	55,38 pC. Ag.
1. Fraction.	0,357 Grm. gaben 0,1975 Ag	= 55,35 pC. Ag.
2. „	0,1241 „ „ 0,0685 Ag	= 55,19 pC. Ag.
3. „	0,1565 „ „ 0,0790 Ag	= 57,88 pC. Ag.
4. „	0,1830 „ „ 0,1180 Ag	= 64,48 pC. Ag.
	Berechnet für Silberacetat	64,67 pC. Ag.

Von der Capronsäure wurde nur eine kleine Menge erhalten; sie roch wie die aus Steinöl und kochte wie die letztere bei 201 bis 204°.

0,1655 Grm. des in Nädelchen krystallisirten Silbersalzes gaben 0,0803 Ag = 48,5 pC.

Die Formel verlangt 48,43 pC.

Das Calciumsalz zeigte dieselben Eigenschaften wie das aus dem Steinöl dargestellte; das Baryumsalz dagegen war nicht amorph und krystallisirte aufserordentlich leicht in Tafeln oder breiten Nadeln.

Bei der Zersetzung der Chloride durch Kaliumacetat wurden ungefähr gleiche Mengen der Essigäther und Hexylen erhalten. Die Oxydation der Alkohole lieferte zweimal so viel Aceton als Capronsäure. Da das Hexylen offenbar aus dem secundären Chlorid entstanden ist, so folgt, dafs bei der Einwirkung von Chlor auf den Kohlenwasserstoff sich fünfmal mehr secundäres Chlorid als primäres bildet.

Das Hexan aus Mannit sowie einige der Derivate sieden einige Grade höher als die entsprechenden Verbindungen aus Steinöl. Ob diese Unterschiede so wie die Verschiedenheit der zwei Baryumsalze darauf beruhen, dafs die aus Steinöl

erhaltenen Körper, wie es sehr wahrscheinlich ist, nicht ganz reine Verbindungen sind, oder ob hier ein Fall von feinerer Isomerie vorliegt, für den wir bis jetzt keine Erklärung geben können, kann vorläufig nicht entschieden werden; jedenfalls geht aus der Bildung von Essigsäure und normaler Buttersäure hervor, dafs das aus Mannit dargestellte Hexan ein normaler Kohlenwasserstoff ist.

Wie oben erwähnt erhält man bei der Darstellung dieses Hexans neben Hexylen auch noch eine hochsiedende Flüssigkeit. Dieselbe ist ein *Dihexyl*; $C_{12}H_{26}$, welches bei 201° siedet und bei 17° das spec. Gewicht 0,7738 hat. Denselben Siedepunkt hat das durch Electrolyse der Oenanthylsäure gewonnene Dihexyl, das, wie ich weiter unten zeigen werde, ein normaler Kohlenwasserstoff ist. Weitere Versuche müssen darüber entscheiden, ob beide Kohlenwasserstoffe identisch sind; das aus Mannit dargestellte Dihexyl könnte möglicherweise die folgende Constitution haben:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\right\}CH-CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\right.$$

Normales Dipropyl.

Zur Darstellung desselben wurde nach Tollens' Methode aus Glycerin Allylalkohol dargestellt, derselbe in Propylalkohol übergeführt, daraus das bei 100 bis 102° siedende Propyljodid dargestellt und dasselbe mit wasserfreiem Aether und Natrium zusammengebracht; aber weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erwärmen am Rückflufskühler fand irgend bemerkbare Einwirkung statt. Um vollständige Zersetzung des Jodids herbeizuführen mufste in zugeschmolzenen Röhren auf 140 bis 150° erhitzt werden.

Das auf bekannte Weise gereinigte Dipropyl ist eine bewegliche Flüssigkeit, die bei 69 bis 71° siedet und bei 17° das spec. Gewicht 0,6630 hat. Es hat also dieselben physi-

kalischen Eigenschaften, wie die zwei vorher beschriebenen Hexane; seine Bildung aus primärem Hexyljodid zeigt, dafs es auch dieselbe Constitution wie diese beiden hat. Aus Mangel an Substanz konnte ich bis jetzt seine Derivate nicht untersuchen.

Normaler Heptylwasserstoff oder Heptan.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde von mir zuerst im leichten Oele des Cannelkohlentheers *) nachgewiesen, und später fand ich ihn auch in reichlicher Menge im pensylvanischen Steinöle **). Wie Warren zuerst gezeigt hat, enthält das Steinöl neben dieser Verbindung auch noch ein isomeres, bei 90,4° siedendes Heptan ***). Ich habe diese Angabe schon früher bestätigt †) und auch in dem für die vorliegende Untersuchung benutzten Steinöl fand ich diesen niedriger siedenden Kohlenwasserstoff vor; derselbe ist stets in geringerer Menge darin enthalten, als das normale Heptan, seine Anwesenheit macht aber, wie leicht begreiflich, die Reindarstellung des letzteren sehr schwer. Durch sehr sorgfältige und lange fortgesetzte fractionirte Destillation erhielt ich ein Liter normalen Heptans, von dem 600 CC. bei 97,5 bis 98° übergingen, der Rest siedete zwischen 98 und 99°. Der von Pelouze und Cahours beschriebene, bei 92 bis 94° siedende Heptylwasserstoff ††) war ein Gemische der beiden isomeren Verbindungen.

Die gemischten Chloride siedeten zwischen 145 und 160°; die Hauptmenge geht, wie schon früher erwähnt, bei ungefähr

*) Diese Annalen **125**, 103.

) Daselbst **127, 311.

***) Chem. News **13**, 74.

†) Diese Annalen **138**, 257.

††) Ann. chim. phys. [4] **1**, 1.

150° über. Die zwischen 175 und 185° siedenden Acetate lieferten mit Aetzkali zersetzt die Alkohole, von welchen der secundäre bei 160 bis 162° und der primäre bei 170 bis 175° siedet. Die Oxydationsproducte der Alkohole bestanden aus *Methylpentylketon* $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}CO$ und *Oenanthylsäure* $C_7H_{14}O_2$.

Das *Methylpentylketon* ist eine angenehm riechende und bei 150 bis 152° siedende Flüssigkeit, welche mit den sauren Sulfiten der Alkalimetalle krystallisirte Verbindungen bildet. Mit Chromsäure oxydirt liefert es Essigsäure und Pentylsäure. Um beide Säuren zu trennen wurden die wässerigen Destillate wiederholt rectificirt, wobei die Pentylsäure zuerst überdestillirte, während der gröfste Theil der Essigsäure im Rückstande blieb, aus welchem durch Kochen mit Silbercarbonat Silberacetat in den characteristischen flachen Nadeln erhalten wurde.

0,5850 Grm. dieses Salzes gaben 0,378 Ag = 64,62 pC.

Die Destillate, welche die Pentylsäure enthielten, wurden mit Soda neutralisirt und aus der eingedampften Lösung die Säure durch Schwefelsäure abgeschieden. Ueber Phosphorpentoxyd getrocknet und durch Rectification von einer kleinen Menge anhängender Essigsäure befreit, wurde sie als farblose Flüssigkeit erhalten, deren Geruch an Buttersäure erinnert. Sie siedete bei 183 bis 187°, und ihre Salze, namentlich das Calciumsalz, zeigten die characteristischen Eigenschaften der Salze der normalen Säure. Das Baryumsalz, das sich beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung in glänzenden Blättchen abschied, wurde analysirt:

0,338 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 180° getrocknet 0,0230 H_2O.

Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Ba + 1^1/_2H_2O$	Gefunden
7,4	6,8.

Der trockene Rückstand hinterliefs beim Glühen 0,1835 Grm. $BaCO_3$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	40,4	40,2.

Die *Oenanthylsäure* stimmte in ihren Eigenschaften vollständig mit der aus Ricinusöl erhaltenen Säure. Die aus Heptan erhaltene siedete bei 219 bis 222° und aus Ricinusöl dargestellte bei 219 bis 221°. Gleiche Mengen der beiden Säuren wurden mit Wasser und Baryumcarbonat erhitzt und die Lösungen der Baryumsalze genau auf das gleiche Volum eingedampft. Beim Erkalten schieden sich aus beiden Lösungen irisirende Blättchen aus, welche nach und nach zu grofsen Blättern und breiten Nadeln anschossen. Beide Salze sind wasserfrei.

1) 0,4670 Grm. des aus Heptan erhaltenen lufttrockenen Salzes verlor bei 180° getrocknet 0,003 Wasser; der Rückstand gab 0,2320 $BaCO_3$.

2) 0,615 Grm. des Salzes aus Ricinusöl verlor bei 180° 0,003 und der Rückstand gab 0,306 $BaCO_3$.

	Berechnet für $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$	Gefunden 1)	Gefunden 2)
Ba	34,43	34,5	34,6.

Die Mutterlauge des aus Heptan erhaltenen Baryumsalzes wurde mit Silbernitrat gefällt und der Niederschlag aus kochendem Wasser umkrystallisirt, wobei es sich in Nädelchen und Wärzchen ausschied.

0,387 Grm. dieses Salzes gaben 0,178 Ag = 46,0 pC., während die Formel 45,6 pC. Ag verlangt.

Da der aus dem Heptan erhaltene secundäre Alkohol bei der Oxydation Essigsäure und normale Valeriansäure lieferte, so folgt, dafs seine Constitution die folgende ist: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$. Aus der Identität der von mir erhaltenen Oenanthylsäure mit der aus Ricinusöl dargestellten folgt aber weiter, dafs das durch Electrolyse von Kaliumönanthylat erhaltene Dihexyl ebenfalls ein normaler Kohlenwasserstoff ist.

Normales Dibutyl oder Octan.

Normales Butyljodid, nach Lieben und Rossi's Methode aus Buttersäure dargestellt, wird von Natrium leicht ange-

griffen; das Metall wurde in kleinen Mengen zugegeben und das Gefäfs im Anfange gut gekühlt; zuletzt wurde längere Zeit am Rückflufskühler erhitzt.

Das Dibutyl siedet bei 123 bis 125° und hat bei 17° das spec. Gewicht 0,7032. Es sind dieses genau die Eigenschaften des Octans, das ich aus Methylhexylcarbinol dargestellt habe *), so wie des aus Sebacinsäure erhaltenen **), und des, welches Zincke aus seinem primären Octylalkohol gewann. Es erscheint mir als äufserst wahrscheinlich, dafs diese Kohlenwasserstoffe verschiedenen Ursprunges identisch sind; wenn dem so ist, so gehört auch das von Zincke als Nebenproduct bei Darstellung seines Octans erhaltene Dioctyl zu den normalen Paraffinen, von welchen wir jetzt die nachstehenden kennen ***).

		Siedepunkte		Differenz
		Gefunden im Mittel	Berechnet	
CH_4	Methan			
C_2H_6	Aethan			
C_3H_8	Propan			
C_4H_{10}	Butan	1°	1°	
C_5H_{12}	Pentan	38°	38°	37°
C_6H_{14}	Hexan	70°	71°	33° = 37 − 4
C_7H_{16}	Heptan	99°	100°	29° = 33 − 4
C_8H_{18}	Octan	124°	125°	25° = 29 − 4
$C_{12}H_{26}$	Dodekan	202°	201°	4 × 19°
$C_{16}H_{34}$	Hekdekan	278°	278°	4 × 19°

Bei der Berechnung der Siedepunkte wurde angenommen, dafs, wie es wahrscheinlich ist, die Siedepunktsdifferenz bei den Anfangsgliedern stetig um 4° kleiner wird, bis sie in die wohlbekannte Differenz 19° übergeht.

*) Diese Annalen **152**, 152.

**) Daselbst.

***) Vgl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 395.

Ueber Flammenschutzmittel;

von *A. Patera.*

Ueber diesen wichtigen Gegenstand ist unter dem obigen Titel vom Bergrath Patera in Wien eine kleine Schrift erschienen, welche die gröfste Aufmerksamkeit verdient. Denn so grofsartig die Anstalten und Mittel sind, die angewandt werden, um dem bereits ausgebrochenen Feuer Einhalt zu thun, so wenig allgemeine Berücksichtigung haben bis jetzt die Bestrebungen gefunden, solche Unglücksfälle, durch die so enorme Verluste an Hab und Gut und Menschenleben herbeigeführt werden, zu verhüten. Das Bedürfnifs sie zu verhüten liegt zunächst nahe bei der leichten Entzündlichkeit der Theaterdecorationen und der meisten Frauen-Kleiderstoffe. Patera giebt an, dafs man die Anzahl der jährlich in England durch brennende Kleider Verunglückten auf mehr als 400 schätzt, und dafs in Wien nach einem fünfjährigen Durchschnitt jährlich 21 Personen auf diese Weise durch Verbrennung verunglücken. Er erinnert ferner an den Brand der Kirche zu St. Jago im Jahre 1863, bei welchem in einer Viertelstunde mehr als 2000 Frauen ihren Tod fanden, indem eine Gasflamme einen Vorhang in Brand setzte und das Feuer sich durch die Kleider der Frauen weiter verbreitete. Oben an in Bezug auf Feuergefährlichkeit stehen ferner die Theater. Beim Brande des Theaters von Saragossa im Jahre 1787 verloren 600 Personen das Leben; bei dem Brande des Theaters in Quebeck im Jahre 1846 kamen über 500 Personen um. Im Jahre 1868 fingen in Turin die Kleider einer Tänzerin Feuer, das sich auf die anderen Tänzerinnen fortpflanzte und wodurch zuletzt das ganze Theater in Asche gelegt wurde. Mit Berücksichtigung der in neuester Zeit erfolgten Brände sind in den letzten 109 Jahren 136 Theater vollständig abge-

brannt, von welchen 51 auf die letzten 10 Jahre fallen. Es ist also klar, dafs es eine Sache von grofser Wichtigkeit ist, Mittel aufzufinden, durch welche die Entzündlichkeit leicht feuerfangender Stoffe verzögert und vermindert werden kann.

Nachdem der Verfasser den Verbrennungsprocefs bei verschiedenen Stoffen (Leinen, Baumwolle, Holz) klar und gründlich erörtert hat, unterwirft er die bereits in Vorschlag gebrachten, die Entzündlichkeit verzögernden und die Verbrennung mit Flamme verhindernden Mittel einer näheren Betrachtung. Zu den schon längst vorgeschlagenen und fast ganz vergessenen gehört das von Fuchs empfohlene Wasserglas, mit dessen mit Kreide vermischter Lösung bei dem Neubau des 1823 abgebrannten Hoftheaters in München alles Holzwerk angestrichen wurde und das der Verfasser selbst noch jetzt zu den besten Schutzmitteln für Holz rechnet. — Dann erwähnt er des von Versmann und Oppenheim vorgeschlagenen wolframsauren Natrons als eines sehr dem Zweck entsprechenden Mittels, dem aber bei einer passenhaften Anwendung die zu grofse Kostbarkeit entgegenstehe. Auch das von denselben vorgeschlagene schwefelsaure Ammoniak leiste gute Dienste, erfordere aber gewisse Vorsichten und sei daher in vielen Fällen unanwendbar. Nachdem er noch verschiedene andere, neuerlich empfohlene Mittel genannt und ihre Uebelstände bei der Anwendung hervorgehoben hat (die Alaune, Vitriole, Borax, Bittersalz, Salmiak u. s. w.), kommt er zu den von ihm selbst aufgefundenen und erprobten Flammenschutzmitteln, die auch den übrigen Anforderungen: wohlfeil und leicht zugänglich zu sein, in möglichst verdünnter Lösung zu wirken, die Stoffe nicht steif und schwer zu machen, die Farben nicht zu verderben, nicht riechend, nicht ätzend, nicht giftig zu sein, vollkommen entsprechen.

Nach seinen vielfachen belehrenden Versuchen, die ausführlich beschrieben sind, hält Patera ein *Gemenge* von

Borax und *Bittersalz* für ein Flammenschutzmittel, welches dem wolframsauren Natron mindestens gleich zu stellen und dabei überall wohlfeil zu haben sei. Seine Wirkung beruht auf der Bildung der in kaltem und heifsem Wasser unlöslichen borsauren Magnesia, welche die Fäden des Gewebes dicht umhüllt, und, indem sie so die Entwickelung der brennbaren Gase sehr erschwert, das Umsichgreifen der Flamme verhindert. Das Mischungsverhältnifs der Salze ist: 4 Theile Borax und 3 Theile Bittersalz. Die Salze werden erst kurz vor dem Gebrauch gemengt, weil sich sonst zu früh borsaure Magnesia bildet und ungelöst bleibt. 7 Loth des Salzgemenges werden in 20 bis 30 Loth warmen Wassers gelöst und in diese Lösung der zu imprägnirende Stoff trocken eingetaucht; er wird dann ausgerungen und getrocknet oder nöthigenfalls gebügelt.

Ein zweites, nach seiner Versicherung vortreffliches Schutzmittel fand er in einem Gemenge von schwefelsaurem Ammoniak und Gyps, in verschiedenen Verhältnissen, je nachdem es für feinere oder gröbere Stoffe dienen soll. — Beide Salzgemenge eignen sich für alle feineren und gröberen Stoffe, für Crepe, Tüll, Mousselin, Packleinwand, Holz und Stricke. In Betreff der Einzelheiten bei der Imprägnation verschiedener Stoffe mit den beiden Salzgemengen oder mit Wasserglas verweisen wir auf die kleine Schrift.

Ueber die Oxydation der Ketone;

von *A. Popoff*.

Zweite Abhandlung.

(Eingelaufen den 7. Januar 1872.)

Vor einiger Zeit habe ich in diesen Annalen **145**, 283 eine Untersuchung über die Oxydation der Ketone veröffentlicht und namentlich die Resultate mitgetheilt, zu welchen ich bei der Oxydation des Methylaethylketons *) und Methylamylketons gekommen war, welche beide durch Einwirkung der Chloranhydride der entsprechenden Säuren auf die Zinkverbindungen der Alkoholradicale erhalten worden waren. Das erstere gab bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure nur Essigsäure, das zweite Essigsäure und Valeriansäure. Da ich die bei diesen Oxydationen beobachteten Regelmäfsigkeiten des Zerfallens der Ketone weiter prüfen wollte, so habe ich zunächst das Verhalten des Diäthylketons und des Aethylpropylketons gegen Oxydationsmittel untersucht. Die Resultate dieser Arbeit sind schon vor längerer Zeit in der Zeitschrift für Chemie 1868, 619 mitgetheilt worden. Ich halte es jetzt für geeignet, auch in einer deutschen Zeitschrift die Details dieser Versuche zu veröffentlichen, so wie ich dieselben in einer ausführlichen Abhandlung in russischer Sprache: „über die Oxydation der Ketone", Kasan 17. März 1869, niedergelegt habe.

*) Ich will bei dieser Gelegenheit einen Fehler berichtigen, welcher sich im **145**. Band dieser Annalen eingeschlichen hat. Derselbe befindet sich auf Seite 259, Zeile 18 von oben; statt „bei 100°" mufs es heifsen: „bei 56°".

I. Fette Ketone.

1) *Diäthylketon.*

Dieses Keton ist zuerst von Morley *) erhalten worden, und zwar durch trockene Destillation des Baryumpropionats. Freund**), welchem man die Entdeckung der synthetischen Bildungsweise der Ketone verdankt, stellte das Diäthylketon dar, indem er Chlorpropionyl auf Zinkäthyl einwirken liefs. Wanklyn***) zeigte, dafs bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumäthyl ebenfalls Diäthylketon gebildet wird. Ich habe das Diäthylketon nach der von Freund angegebenen Methode dargestellt. Das Chlorpropionyl — aus reiner synthetischer Propionsäure mit Dreifach-Chlorphosphor bereitet; Siedepunkt 73 bis 80° — wurde im Verhältnifs von einem Molecul auf zwei Molecule Zinkäthyl für die Reaction verwendet. Die Reaction wurde ganz so geleitet wie bei der Bereitung der früher beschriebenen Ketone. Das Product wurde durch Destillation von der Salzlösung getrennt, mit trockenem Kaliumcarbonat entwässert und rectificirt. Der gröfste Theil ging zwischen 100 und 104° über; eine geringe Menge von höher siedender Flüssigkeit blieb zurück. Zur weiteren Reinigung wurde die Verbindung mit Natriumbisulfit dargestellt. Das Diäthylketon bildet nämlich bei längerem Umschütteln mit Mononatriumsulfit und besonders beim Erkalten eine krystallinische Verbindung, die in langen, manchmal mehr als zolllangen feinen Nadeln erhalten wird. Diese Krystalle lösen sich leicht in Wasser, wobei sie sich theilweise zersetzen und freies Keton ausscheiden. Bei gelindem Erwärmen der wässerigen Lösung tritt völlige Zersetzung ein.

---

*) Diese Annalen **78**, 187.

) Daselbst **118, 1.

***) Daselbst **140**, 211.

Zur Darstellung dieser krystallinischen Verbindung ist es unerläfslich, eine möglichst concentrirte Lösung von Mononatriumsulfit und möglichst getrocknetes Keton anzuwenden. Die Krystalle wurden auf Filtrirpapier ausgepreſst und dann mit Potaschelösung zersetzt. Dabei scheidet sich das Keton als ölige Schicht auf der Oberfläche der Salzlösung aus; es wird mit einer Pipette abgehoben und über Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation siedet das trockene Keton zwischen 100 und 102° (Morley fand den Siedepunkt 100°, Freund 100 bis 101° bei 737,2 MM., Wanklyn von 99 bis 110°). Sein spec. Gewicht ist bei 17,5° = 0,815. Es ist in Wasser weniger löslich als das Methyläthylketon.

Beim Verbrennen von 0,1927 Grm. des Ketons mit Kupferoxyd wurde 0,4935 Kohlensäure und 0,2043 Wasser erhalten. Diese Zahlen entsprechen dem folgenden Procentgehalt:

	Berechnet	Gefunden
C_9	69,77	69,85
H_{10}	11,63	11,77.

Oxydation. — 3 Grm. des Ketons wurden mit einem Gemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure oxydirt. Das oxydirende Gemisch war vorher zur Zerstörung etwa vorhandener organischer Substanzen zum Sieden erhitzt worden. Bei der Oxydation wurde das Entweichen von Kohlensäure bemerkt. Durch Destillation wurde eine stark saure Flüssigkeit gewonnen, die mit reinem Calciumcarbonat gesättigt wurde. Die wässerige Lösung des Calciumsalzes wurde durch Verdunsten concentrirt und dann der fractionirten Fällung mit einer Lösung von Silbernitrat unterworfen. Die erhaltenen Niederschläge des Silbersalzes wurden auf verschiedenen Filtern gesammelt, mit einer geringen Menge von Wasser ausgewaschen, zwischen Filtrirpapier ausgepreſst, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

	Quantität des Silbersalzes	Quantität des metall. Silbers	In Procenten	
1. Fällung.	0,1483 Grm.	0,0900 Grm.	60,68	Berechnet für
2. „	0,1888 „	0,1148 „	60,80	$C_3H_5AgO_2$ 59,66
3. „	0,3658 „	0,2238 „	61,18	und für
4. „	0,1888 „	0,1155 „	61,23	$C_3H_5AgO_2$ 64,67.
5. „	1,0099 „	0,6282 „	62,00	

Aus diesen Analysen geht hervor, dafs alle Niederschläge aus einem Gemisch von Silberacetat und -propionat bestanden. Wanklyn fand auch bei der Oxydation des von ihm erhaltenen Ketons Propionsäure und Essigsäure. Folglich zerfällt das Diäthylketon bei der Oxydation in der Weise, dafs das eine Aethyl, verbunden mit dem Carbonyl $CH_3 - CH_2 - CO$, direct in Propionsäure $CH_3 - CH_2 - CO_2H$ übergeht, während das andere Aethyl $CH_3 - CH_2$ zu Essigsäure $CH_3 - CO_2H$ oxydirt wird.

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} + O_2 = CH_3-CH_2-CO_2H + CH_3-CO_2H.$$

Mit dem Diäthylketon sind das Methylpropylketon und das Methylpseudopropylketon isomer:

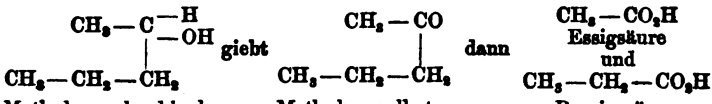
$$\begin{matrix} CH_3-CO \\ | \\ CH_3-CH_2-CH_2 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3-CO \\ | \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH$$

Metylpropylketon. Methylpseudopropylketon.

Da Grimm die Eigenschaften dieser isomeren Ketone vor Kurzem zusammengestellt hat *), so halte ich es für überflüssig, hier nochmals auf diesen Gegenstand einzugehen. Besondere Oxydationsversuche sind mit diesen Ketonen nicht ausgeführt worden, erscheinen aber auch kaum nöthig, weil sich aus den von Würtz und Kolbe bei der Oxydation der entsprechenden Alkohole gewonnenen Resultaten ziemlich sichere Schlüsse auf die Oxydationsproducte der zugehörigen Ketone ziehen lassen.

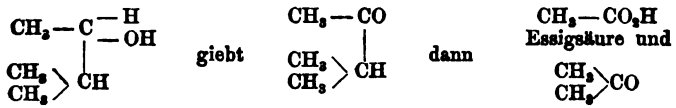
*) Diese Annalen **157**, 249.

Dem Methylpropylketon entspricht das Methylpropylcarbinol oder der Pseudoamylalkohol. Aus diesem hat Wurtz *) bei der Oxydation Essigsäure und Propionsäure erhalten.



Methylpropylcarbinol — Methylpropylketon — Propionsäure.

Dem Methylpseudopropylketon entspricht das Methylpseudopropylcarbinol oder das Amylenhydrat. Dieses liefert, nach Kolbe **) und Würtz ***), bei der Oxydation zunächst ein Keton von fünf Kohlenstoffatomen, durch dessen weitere Oxydation dann Essigsäure, Dimethylketon und Kohlensäure entsteht.



Methylpseudopropylcarbinol — Methylpseudopropylketon — Dimethylketon.

$CH_3)(CH_3)CO$ seinerseits giebt $CH_3—CO_2H$ und CO_2 (aus CH_2O_2).

2) *Aethylpropylketon.*

Als Friedel die Producte der trockenen Destillation von Calciumbutyrat fractionirte, erhielt er ein Keton von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O$ und nannte es Aethylbutylketon; bei der Untersuchung der Eigenschaften dieses Körpers fand er den Siedepunkt 128°, das spec. Gewicht bei 0° = 0,833.

Butlerow †) erhielt Aethylpropylketon, indem er 1 Mol. Chlorbutyryl auf 2 Mol. Zinkäthyl (nicht umgekehrt) reagiren liefs. Ich stellte das Keton durch diese letztere Reaction dar. Das

*) Diese Annalen **146**, 131.

) Daselbst **132, 102.

***) Daselbst **132**, 132.

†) Zeitschrift für Chemie 1865, 614; Bull. de la soc. Ch. de Paris 1866, 19.

Chlorbutyryl von dem Siedepunkt 95 bis 100°, welches zu dieser Synthese verwendet wurde, war aus Gährungsbuttersäure mit Dreifach-Chlorphosphor dargestellt worden. Nachdem die ganze Quantität des Chloranhydrids zum Zinkäthyl hinzugefügt worden war, wurde das Gemisch augenblicklich mit Wasser zersetzt. Das abdestillirte Keton wurde mit Kaliumcarbonat behandelt und rectificirt. Selbst bei anhaltendem Umschütteln mit einer Lösung von Mononatriumsulfit bildet dieses Keton bei gewöhnlicher Temperatur keine krystallinische Verbindung, beim Erkalten eines warmen Gemisches erhält man dagegen schuppenartige Krystalle; werden diese von der Mutterlauge getrennt und zwischen Filtrirpapier ausgepreſst, so bleiben sie auch bei gewöhnlicher Temperatur unverändert; läſst man sie aber mit der Mutterlauge stehen, so gehen sie wieder in Lösung über. Diese krystallinische Verbindung löst sich leicht in Wasser und scheidet dabei durch Zersetzung des gröfsten Theils der schwefligsauren Verbindung das freie Keton als eine ölartige Schicht auf der Oberfläche der wässerigen Lösung aus. Zur Darstellung des reinen Ketons wurden getrocknete Krystalle der Doppelverbindung mit einer Lösung von Kaliumcarbonat zersetzt. Das abgeschiedene Keton wurde mit Chlorcalcium entwässert und destillirt. Die Flüssigkeit fing schon bei 120° zu sieden an, der gröfste Theil ging bis 126° über. Das spec. Gewicht wurde für ein Product von dem Siedepunkt 122 bis 125° bestimmt und bei 17,5° zu 0,818 gefunden. Das Keton besitzt einen angenehmen Geruch und ist wenig in Wasser löslich.

Bei der Verbrennung von 0,2016 Grm. des Ketons (von dem Siedepunkt 122 bis 125°) mit Kupferoxyd wurde 0,5315 Kohlensäure und 0,2259 Wasser erhalten, was dem folgenden Procentgehalt entspricht :

	Gefunden	Berechnet
C	71,87	72,00
H	12,45	12,00.

Die Oxydation dieses Ketons wurde mit einem Gemisch von Kaliumbichromat (3 Theile) und Schwefelsäure (1 Theil), verdünnt mit 10 Theilen Wasser, vorgenommen. Nach einstündigem Erwärmen *) wurde das Gemenge der Destillation unterworfen. Das Destillat, welches den Geruch wahrscheinlich nicht ganz oxydirten Ketons besafs, wurde mit reinem Calciumcarbonat gesättigt und die Lösung des Calciumsalzes nach genügender Concentration der fractionirten Fällung mit Silbernitrat unterworfen.

Die Analyse der so erhaltenen Niederschläge des Silbersalzes gab folgende Resultate :

	Quantität des Silbersalzes	Quantität des metall. Silbers	In Procenten
1. Fällung	0,7268 Grm.	0,4330 Grm.	59,58
2. Fällung	0,3117 Grm.	0,1859 Grm.	59,64
3. Fällung	0,2669 Grm.	0,1592 Grm.	59,61
			Berechnet für $C_5H_9AgO_2$ 59,66

Diese Zahlen zeigen, dafs die Niederschläge aus reinem Silberpropionat bestanden. Folglich kann die Spaltung dieses Ketons durch folgende Gleichung ausgedrückt werden :

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2-CO \\ | \\ CH_3-CH_2-CH_2 \end{matrix} + O_2 = 2\,CH_3-CH_2-CO_2H.$$

Für ein Keton von der Formel $C_6H_{12}O$ sind nun die folgenden Fälle von Isomerie der Theorie nach möglich.

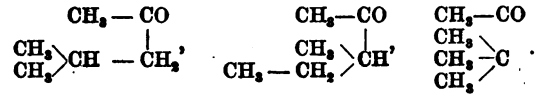
I. CH_3-CH_2-CO / $CH_3-CH_2-CH_2$,

II. CH_3-CH_2-CO / CH_3 / CH_3 > CH,

III. CH_3-CO / $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2$.

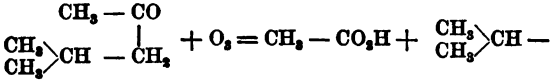
*) Während der Oxydation entweicht Kohlensäure. Zur Controle machte ich Oxydationsversuche mit den Säuren : Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Capronsäure. Die Quantität des oxydirenden Gemisches, die Quantität der Säuren so wie auch die Zeit des Erhitzens waren dieselben wie bei der Oxydation der Ketone; aber die Resultate bewiesen, dafs dabei die erwähnten Säuren unverändert bleiben.

IV. V. VI.

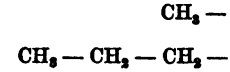


Von diesen sechs Isomerieen ist I. das Aethylpropylketon, dessen Oxydation eben beschrieben wurde.

Die Formel IV. kommt offenbar dem Keton zu, welches von Frankland und Duppa*) beim Erhitzen von Isopropacetonkohlensäure-Aether mit Aetzbaryt erhalten wurde. Die Isomerie dieser beiden Ketone offenbart sich nicht nur durch ihren Ursprung, sondern auch durch die Verschiedenheit ihrer Eigenschaften. Das erste siedet zwischen 122 und 125°, sein spec. Gewicht ist 0,818 bei 17,5°; das zweite siedet bei 114° (atmosph. Druck 758,4 MM.), sein spec. Gewicht ist 0,8189 bei 0°. Bei der Oxydation müssen beide völlig verschiedene Producte liefern. Während aus dem Aethylpropylketon nur Propionsäure entsteht, mufs bei der Oxydation des Ketons von Frankland und Duppa Essigsäure und Isobuttersäure erwartet werden.



Ein Keton von derselben empirischen Formel, welches Williamson**) bei der trockenen Destillation eines Gemenges von essigsaurem und valeriansaurem Salze erhalten hat, betrachten Frankland und Duppa als ein Methylbutylketon (normal).

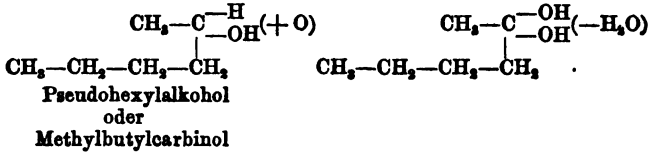


Man kann aber kaum mit dieser Annahme übereinstimmen, denn die Constitution der angewandten Valeriansäure ist un-

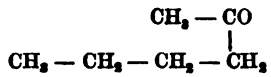
*) Diese Annalen **145**, 78.

) Daselbst **81, 86.

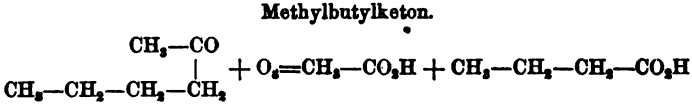
bekannt und eine blofse Siedepunktsangabe (Williamson giebt 120° für sein Keton) genügt nicht, um dieselbe aufzuklären. Diese Constitution kommt wohl eher dem Keton zu, welches Erlenmeyer und Wanklyn *) bei der Oxydation des secundären Pseudo-Hexylalkohols erhielten und dessen weitere Oxydation Essigsäure und Buttersäure ergab. Nach diesen Oxydationsproducten läfst sich folgendes Schema aufstellen :



Pseudohexylalkohol oder Methylbutylcarbinol



Methylbutylketon.



Methylbutylketon. Essigsäure. Buttersäure.

Diese Chemiker haben nun allerdings nicht nachgewiesen, ob die von ihnen erhaltene Buttersäure normale oder Isobuttersäure war, aber darüber geben die Untersuchungen von Chapman und Thorpe **) über das Hexylen aus Mannit Aufklärung. Bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs wurde Kohlensäure, Essigsäure und Propionsäure erhalten. Propionsäure kann aber nur gebildet werden, wenn in dem untersuchten Hexylen normales Propyl enthalten ist :

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH = : = CH - CH_3$$

nicht aber wenn es statt dessen Pseudopropyl enthält :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH - CH = : = CH - CH_3.$$

*) Diese Annalen **185**, 129; Zeitschrift für Chemie 1863, 564.

) Daselbst **142, 162.

Das Normalpropyl mufs dann aber auch in dem secundären Alkohol enthalten sein, welchen Erlenmeyer und Wanklyn untersuchten.

Ein weiterer Beweis für diese Constitution findet sich in den Untersuchungen, welche Schorlemmer*) vor Kurzem veröffentlicht hat. Aus dem Hexylen des Steinöls erhielt er neben normalem Hexylalkohol einen Pseudohexylalkohol, identisch mit dem von Erlenmeyer und Wanklyn aus Mannit dargestellten. Durch Oxydation entstand zunächst ein Keton und bei weiterer Oxydation Essigsäure und normale Buttersäure. Was die übrigen oben aufgeführten Ketone von der Formel $C_6H_{12}O$ betrifft, so liegen zwar keine Oxydationsversuche vor; aber man kann, wenn man nach Analogie urtheilt, mit ziemlicher Sicherheit voraussehen, dafs ihr Verhalten bei der Oxydation für jedes von ihnen charakteristisch sein wird. Das zweite, das Aethylpseudopropylketon, mufs bei der Oxydation Propionsäure und Dimethylketon liefern, oder dessen Oxydationsproducte. Das fünfte wird Essigsäure und Methyläthylketon oder dessen Oxydationsproducte erzeugen. Aus dem sechsten werden voraussichtlich neben Essigsäure die Oxydationsproducte des tertiären Butyls gebildet werden.

Um die Natur der Oxydationsproducte schon bis zu einem gewissen Grade in den Formeln der Ketone anzudeuten, ist in den oben zusammengestellten Formeln die Gruppe CO stets neben dasjenige Alkoholradical geschrieben worden, mit welchem sie bei der Oxydation vereinigt bleibt.

II. Aromatische Ketone.

1. Methylphenylketon.

Dieses schon mehrfach untersuchte Keton wird gewöhnlich durch Destillation eines Gemenges von essigsaurem und

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 615; **4**, 395.

benzoësaurem Salz dargestellt. Um mehr Garantie für die Reinheit des zu oxydirenden Präparats zu haben, habe ich vorgezogen, es auf synthetischem Wege zu bereiten.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Zinkmethyl ist so energisch, dafs Explosion eintritt. Aether ist als Verdünnungsmittel wenig geeignet, da er bei der stürmischen Einwirkung sich zu rasch verflüchtigt. Gute Resultate werden erzielt, wenn reines krystallisirbares Benzol zur Verdünnung angewandt wird. Für meine Zwecke war Benzol auch deshalb jedem anderen Verdünnungsmittel vorzuziehen, weil ich so sicher sein konnte, in dem Product keine Verunreinigungen zu haben, die bei der Oxydation Essigsäure erzeugen konnten.

Das Methylphenylketon*) vom Siedepunkt 199 bis 200° wurde in der Weise mit der Oxydationsmischung behandelt, dafs 2 Theile desselben mit einem Gemisch von 4 Theilen Kaliumbichromat, $5^1/_2$ Theilen Schwefelsäure und 20 Theilen Wasser am umgekehrten Kühler erhitzt wurden. Die Einwirkung war energisch; es trat sofort Bildung von Kohlensäure ein und schon nach drei Stunden war die Chromsäure desoxydirt. Die Flüssigkeit wurde abdestillirt, wobei im Kühlrohr Krystalle auftraten, die sich als Benzoësäure zu erkennen gaben. Das saure Destillat mit Calciumcarbonat gesättigt und eingedampft gab lange glänzende Nadeln eines Kalksalzes und dieses ein Silbersalz, welches aus heifsem Wasser in glänzenden Blättchen krystallisirte. Die Analyse dieses Silbersalzes ergab 47,18 pC. Ag, welches der Zusammensetzung des benzoësauren Silbers (47,16 pC.) genau entspricht. Andere Säuren liefsen sich weder im Destillat noch im Rückstande auffinden.

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 720.

Demnach zerfällt das Methylphenylketon bei der Oxydation in Benzoësäure und Kohlensäure:

$$\begin{matrix} C_6H_5-CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + O_3 = C_6H_5-CO_2H + CO_2 + H_2O.$$

2. *Aethylphenylketon.*

Das Aethylphenylketon*), welches in ähnlicher Weise aus Chlorbenzoyl und Zinkäthyl bei Anwesenheit von Benzol dargestellt war**), kochte bei 208 bis 212°; es besafs einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, war in Wasser unlöslich und leichter als dieses. Mit Mononatriumsulfit konnte ich wie bei dem Methylphenylketon keine krystallinische Verbindung erhalten. Die Oxydation wurde in der so eben besprochenen Weise vorgenommen und dazu das bei 210° übergehende Product verwendet. Es trat auch hier Abspaltung von Kohlensäure ein, doch war dieselbe von ganz untergeordneter Bedeutung. Nach dreistündigem Erhitzen wurde abdestillirt, das Destillat mit kohlensaurem Baryt gesättigt, eingeengt und in zwei Fractionen durch Silbernitrat gefällt. Die Niederschläge enthielten 51,93 und 55,58 pC. Silber. Für benzoësaures Silber berechnet sich 47,16 pC., für ein Gemisch von gleichviel Moleculen essigsaurem und benzoësaurem Silber 54,52 pC. Es erscheint daher als sicher, dafs die Niederschläge aus den Salzen dieser beiden Säuren bestanden. Uebrigens wurde die Gegenwart der beiden Säuren noch durch die folgenden Versuche constatirt.

Nachdem durch die Einwirkung der Chromsäure ein Theil des Ketons oxydirt war, wurde abdestillirt, das zuerst Uebergehende mit kohlensaurem Kali gesättigt, zur Trockne ver-

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 720.

) Freund erhielt es bei derselben Reaction. Diese Annalen **118, 20; Kalle, Zeitschrift für Chemie 1861, 454.

dampft und mit Arsenigsäure erhitzt; sofort trat der Geruch nach Kakodyl auf. Das später Uebergehende wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdampfen gelassen; es blieben nadelartige Krystalle vom Schmelzpunkt 121,5° zurück. Aufserdem wurde noch Benzoësäure mit allen ihr zukommenden Eigenschaften aus dem Destillationsrückstand durch Kochen mit Natriumcarbonat und Fällen des Filtrats mit Salzsäure erhalten.

Bei der Oxydation zerfällt demnach das Aethylphenylketon in Benzoësäure und Essigsäure :

$$\begin{matrix} C_6H_5 - CO \\ | \\ CH_3 - CH_2 \end{matrix} + O_3 = C_6H_5 - CO_2H + CH_3 - CO_2H.$$

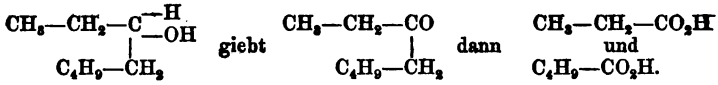
Mit dem Phenyläthylketon ist das Benzylmethylketon isomer : $C_6H_5 - CH_2 - CO - CH_3$. Es ist von Radziszewsky *) durch trockene Destillation von Salzen der Alphatoluylsäure mit Acetaten erhalten worden. Bei der Oxydation wird es wahrscheinlich Benzoësäure und Essigsäure liefern :

$$\begin{matrix} C_6H_5 - CH_2 \\ | \\ CH_3 - CO \end{matrix} + O_3 = C_6H_5 - CO_2H + CH_3 - CO_2H.$$

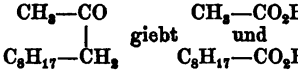
Die im Vorhergehenden zusammengestellten Thatsachen sind sämmtlich in der schon erwähnten russischen Abhandlung vom Jahre 1869 enthalten, und ich habe es für geeignet gehalten, sie ohne irgend wesentliche Aenderungen auch hier mitzutheilen. Einige seit jener Zeit von anderen Chemikern ausgeführte Versuche habe ich bei den einzelnen Ketonen zu erwähnen Gelegenheit gehabt. Von anderen in neuerer Zeit ausgeführten und die Oxydation von Ketonen betreffenden Untersuchungen wüfste ich nur noch die folgenden anzuführen, welche ebenfalls meine früheren Folgerungen bestätigen.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 198.

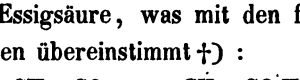
1) Aus der Arbeit von Schorlemmer *) über Octylverbindungen ergiebt sich, dafs das Aethylamylcarbinol bei der Oxydation zunächst Aethylamylketon liefert, welches dann in Propionsäure und Valeriansäure zerfällt :



2) Später erhielt Giesecke **) bei der Oxydation des Methylnonylketons Essigsäure und Pelargonsäure.



3) Grimm ***) erhielt bei der Oxydation des Methyläthylketons nur Essigsäure, was mit den früher von mir erhaltenen Resultaten übereinstimmt †) :



Ich gehe nun etwas näher auf die Schlüsse ein, welche man aus den bis jetzt bekannten Thatsachen über die Oxydationsproducte der Ketone herleiten kann. Da sich jedoch meine Ansichten über diesen Gegenstand seit der ersten Veröffentlichung der hier ausführlich mitgetheilten Untersuchungen zwar nicht umgestaltet, aber doch wesentlich entwickelt haben, so halte ich es für geeignet, auf einen Wiederabdruck der in der russischen Abhandlung mitgetheilten Verallgemeinerungen Verzicht zu leisten. Ich will statt dessen, und zwar wesentlich um die Richtung anzudeuten, in welcher ich meine Versuche fortzuführen beabsichtige, die Ansichten hier kurz zusammenstellen, die ich mir jetzt über die bei der Oxydation der Ketone zu Tage tretenden Gesetzmäfsigkeiten gebildet

---

*) Diese Annalen **152**, 152.
**) Zeitschrift für Chemie 1870, 428.
***) Diese Annalen **157**, 249.
†) Daselbst **145**, 283.

habe *). Man wird leicht sehen, dafs die früher von mir mitgetheilten Sätze, welche seitdem häufig als „Gesetz der Oxydation der Ketone“ bezeichnet wurden, nur specielle Anwendungen allgemeinerer Regelmäfsigkeiten sind.

Wenn man die Ketone, und zunächst nur die Ketone aus der Klasse der Fettkörper, vom Gesichtspunkt der bei ihrer Oxydation entstehenden Producte in Gruppen ordnet, so mufs zunächst und vorzugsweise auf die Anzahl der Wasserstoffatome Werth gelegt werden, welche mit denjenigen Kohlenstoffatomen verbunden sind, die mit dem Kohlenstoff des Carbonyls zusammenhängen. Die mit dem Carbonyl verbundenen Kohlenstoffatome können 3, oder 2, oder auch nur 1 Wasserstoffatom tragen, sie können endlich wasserstofffrei sein. Man hat also, wenn man nur die eine Seite der Ketone berücksichtigt, die folgenden vier wesentlich verschiedenen Fälle :

1) $CH_3 - CO -$
2) $-CH_2 - CO -$
3) $\rangle CH - CO -$
4) $\rangle C - CO -$

Die Fälle 1) und 2) enthalten primäre, 3) secundäre, 4) tertiäre Alkoholradicale. In symmetrischen Ketonen (1,1; 2,2;

---

*) Dabei darf ich wohl darauf hinweisen, dafs sich Butlerow auf die ersten Resultate, welche ich im Jahre 1865 bei der Oxydation des Methylamylketons erhalten hatte, bezieht, wenn er in seiner „Einleitung der organischen Chemie“ (1866, 425) sagt: „Wird dieser Fall das allgemeine Gesetz sein, — wird immer die Gruppe CO, wenn die Alkoholradicale im Keton verschieden sind, bei der Oxydation mit dem einfacheren derselben verbunden bleiben — eine Frage die noch zu entscheiden ist.“ In seinem Lehrbuch der organischen Chemie 1868, 450, nachdem auch meine Resultate über die Oxydation des Methyläthylketons bekannt geworden waren, drückt er sich bestimmter aus; er sagt: „Das allgemeine Gesetz dieser Oxydation scheint das zu sein, dafs wenn die Alkoholradicale im Keton verschieden sind, die Gruppe CO beim Oxydiren stets mit dem einfacheren von ihnen verbunden bleibt.“

3, 3; 4, 4;) sind zwei Alkoholradicale gleicher Ordnung enthalten; die beiden dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome sind also gleich hydrogenisirt. In den unsymmetrischen Ketonen 1, 2; 1, 3; 1, 4; 2, 3; 2, 4 und 3, 4 sind diese Kohlenstoffatome ungleich hydrogenisirt, die beiden Alkoholradicale sind nicht gleicher Ordnung.

Bei den unsymmetrischen Ketonen befindet sich das Carbonyl unter ungleichen Bedingungen der Nachbarschaft. Bei den symmetrischen Ketonen sind die Bedingungen der nächsten Nachbarschaft gleich; völlige Gleichheit der Nachbarschaft, also eine Art Gleichgewicht, findet aber nur dann statt, wenn die beiden Alkoholradicale nicht nur von gleicher Ordnung, sondern überdiefs von gleicher Gröfse und von gleicher innerer Constitution sind.

Bei der Oxydation der Ketone gelten nun die folgenden Regeln :

1) Das Carbonyl und eines der mit ihm verbundenen Kohlenstoffatome sind stets der Oxydation zuerst ausgesetzt. Es erfolgt also Spaltung zwischen diesen beiden Kohlenstoffatomen; und da das Carbonyl mit dem anderen Alkoholradical vereinigt bleibt, so entsteht in allen Fällen wenigstens eine fette Säure.

2) Erfolgt die Spaltung zwischen dem Carbonyl und einem primären Alkoholradical, so wird auch aus diesem letzteren durch Oxydation eine fette Säure gebildet, oder wenn es Methyl war, Kohlensäure. Findet die Spaltung neben einem secundären Alkoholradical statt, so geht dieses zunächst in ein Keton über, welches sich dann nach den Gesetzen der Oxydation der Ketone weiter verändert.

Trifft die erste Oxydation aufser dem Carbonyl ein tertiäres Alkoholradical, so liefert auch dieses, indem sich eines der drei in ihm enthaltenen Alkoholradicale unter Oxydation und Bildung einer fetten Säure (oder bei Methyl-Kohlensäure)

loslöst, ein Keton, welches seinerseits nach den Gesetzen der Oxydation der Ketone weiter gespalten wird.

3) Sind die beiden mit dem Carbonyl verbundenen Kohlenstoffatome ungleich hydrogenisirt, wie dieſs bei den Ketonen der Fall ist, welche ich unsymmetrisch genannt habe, so wird stets das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom gleichzeitig mit dem Carbonyl durch Oxydation angegriffen und die Spaltung erfolgt an dieser Stelle.

4) Wenn die beiden mit dem Carbonyl vereinigten Kohlenstoffatome an Wasserstoffgehalt gleich, die beiden Alkoholradicale also von gleicher Ordnung aber dabei nicht von gleicher Gröſse sind, so wird mit dem Carbonyl derjenige Kohlenstoff oxydirt, der dem gröſseren Alkoholradical angehört. Das Carbonyl bleibt dann stets mit dem kleineren Alkoholradical vereinigt.

5) Ketone, welche zwei Alkoholradicale von gleicher Ordnung, gleicher Gröſse, aber ungleicher innerer Constitution enthalten, werden voraussichtlich so zerfallen, daſs mit dem Carbonyl sich dasjenige Alkoholradical zuerst oxydirt, bei welchem der weniger hydrogenisirte Kohlenstoff dem Carbonyl am nächsten steht.

6) Sind die beiden mit dem Carbonyl vereinigten Alkoholradicale in jeder Hinsicht gleich, so wird das eine für sich oxydirt, während das andere mit dem Carbonyl vereinigt eine fette Säure bildet.

Man wird leicht sehen, daſs diese Sätze alle nur denkbaren Fälle umfassen, und daſs sie zum groſsen Theil durch die schon jetzt bekannten Thatsachen bestätigt sind. In einzelnen Fällen fehlt freilich bis jetzt die experimentelle Bestätigung; aber man wird beispielsweise mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit erwarten dürfen, daſs das Dipseudopropylketon:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CO-CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

bei der Oxydation Isobuttersäure liefern wird neben Dimethylketon resp. dessen Spaltungsproducten.

Man wird ebenso erwarten dürfen, dafs ein Keton von der Formel :

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH - CO - CH_2 - CH\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

bei der Oxydation Valeriansäure neben Dimethylketon liefern wird. Die gröfste Unsicherheit dürfte noch für den Satz 5 stattfinden. Mir scheint es indefs, als ob für ein Keton von der Formel :

$$CH_3 - \begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH - CH_2 - CO - CH_2 - CH_2 - CH\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

die unter Oxydation eintretende Loslösung des zuerst geschriebenen Alkoholradicals zu erwarten wäre.

Bei allen Oxydationen der Ketone kommt es offenbar wesentlich auf die Beständigkeit der einzelnen Alkoholradicale an, namentlich auf den Widerstand, welchen sie oxydirenden Agentien entgegensetzen. Das leichter oxydirbare Alkoholradical wird stets unter Oxydation vom Carbonyl losgelöst.

So erklärt sich auch die scheinbare Ausnahme, welche die *aromatischen Ketone* zeigen und die ich an den Ketonen der Benzoësäure schon nachgewiesen habe. Da das Phenyl oxydirenden Einflüssen gegenüber beständiger ist als selbst das Methyl, so bleibt bei der Oxydation von Ketonen, welche neben Phenyl ein Radical eines Fettalkohols enthalten, das Carbonyl stets mit dem Phenyl vereinigt, während das Fettalkoholradical oxydirt wird.

Ob bei Ketonen, welche neben einem Radical eines Fettalkohols ein aromatisches Alkoholradical, z. B. Benzyl enthalten, also beispielsweise bei gemischten Ketonen der Phenylessigsäure, bei welchen zwischen dem Carbonyl und dem Phenyl die Gruppe CH_2 eingeschaltet ist, die Oxydation, wie ich es erwarte, in dieser Gruppe erfolgt, oder in dem Fett-

alkoholradical, müssen die Versuche zeigen, mit denen ich jetzt beschäftigt bin.

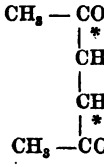
Dafs bei der Oxydation derjenigen gemischten Ketone, welche sich von den mit der Phenylessigsäure isomeren Toluylsäuren herleiten, zunächst das Alkoholradical der Fettgruppe sich unter Oxydation loslösen wird, kann wohl kaum bezweifelt werden. Die dabei entstehenden Toluylsäuren werden dann selbstverständlich bei weiterer Oxydation die entsprechenden Dicarbonsäuren liefern.

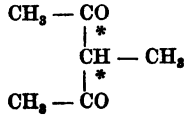
Von dem Phenylbenzylketon ist, ähnlich wie bei dem Benzylmethylketon, zunächst die Oxydation der dem Benzyl zugehörigen Gruppe CH_2, also die Bildung von zwei Moleculen Benzoësäure zu erwarten. Für das Diphenylketon (Benzophenon) lassen alle Betrachtungen die auch thatsächlich beobachtete Beständigkeit gegen Oxydationsmittel wahrscheinlich erscheinen. Das mit dem Phenylbenzylketon isomere Methylbenzophenon:

$C_6H_5 - CH_2 - CO - C_6H_5$	$C_6H_5 - CO - C_6H_4 - CH_3$
Benzylphenylketon	Methylbenzophenon

liefert nach Zincke's *) Versuchen und in Uebereinstimmung mit den hier entwickelten Anschauungen bei geeigneter Oxydation zunächst eine Ketonsäure, die Benzoylbenzoësäure $C_6H_5 - CO - C_6H_4 - CO_2H$, die sich erst dann weiter spaltet.

Von Interesse dürften endlich noch Versuche über die Oxydation von Ketonen sein, welche zwei Carbonyle enthalten. Für die Methylketone der beiden Bernsteinsäuren:





*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 509; diese Annalen **161**, 98.

ist nach den bei einfacheren Ketonen erkannten Gesetzmäfsigkeiten eine Spaltung an den in den Formeln mit * bezeichneten Stellen zu erwarten. Das Methylketon der Aethylenbernsteinsäure dürfte also neben Essigsäure Oxalsäure, das der Aethylidenbernsteinsäure dagegen nur Essigsäure liefern. Bei den Methylketonen der aromatischen Dicarbonsäuren dagegen wird wahrscheinlich durch Oxydation die betreffende Dicarbonsäure (Phtalsäure, Terephtalsäure oder Isophtalsäure) regenerirt und gleichzeitig Kohlensäure gebildet werden.

In einer demnächst zu veröffentlichenden Mittheilung, für welche die Versuche nahezu beendigt sind, werde ich zeigen, dafs die bei der Oxydation der Ketone erkannten Gesetzmäfsigkeiten verwerthet werden können, um die Constitution gewisser Säuren aus der Gruppe der fetten Säuren, namentlich der Valeriansäure, aufzuklären.

Bonn. Januar 1872.

Ueber die directe Oxydation des Anthrachinons durch Kalihydrat;

von *V. Wartha.*

(Eingelaufen den 5. Januar 1872.)

Im Novemberheft 1871 dieser Annalen, **160**, 129, heben Graebe und Liebermann hervor, dafs es ihnen gelungen sei, abweichend von der Angabe in ihrer früheren Abhandlung*) nachzuweisen, dafs das Anthrachinon beim Erhitzen mit Kalihydrat verändert wird, wie ich diefs schon früher mitgetheilt habe**). Es gelang den Verfassern aber nicht, die Entstehung von Alizarin zu constatiren, und sie meinen daher, es wären ganz besondere Umstände nöthig, damit die Reaction, so wie ich sie beschrieben habe, zu Stande käme. Nach Angabe der Verfasser soll Anthrachinon, mit Kalihydrat und etwas Wasser geschmolzen, bei circa 250° die Masse alizarinblau färben, welche Farbe indefs beim Verdünnen *mit Wasser verschwinde.*

Veranlafst durch diese Bemerkungen wiederholte ich meine Versuche, und fand meine früheren Angaben durchaus bestätigt. Erhitzt man Anthrachinon mit wasserhaltigem Kali, setzt dann eine *alkoholische* Lösung von Anthrachinon hinzu, so bemerkt man nach längerem, unter fortwährendem Umrühren fortgesetztem Erhitzen, wie sich die Masse schön grün färbt und schliefslich die purpurblaue Farbe des Alizarin-Kali's zeigt. Die Schmelze, mit Wasser übergossen, löst sich mit derselben Farbe im Wasser, aus welcher Lösung das Alizarin mit Salzsäure gefällt und mit Aether herausgeschüttelt werden kann; die

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. **7**, 257.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 545.

gelbe ätherische Lösung, mit einigen Tropfen Kalilauge geschüttelt, färbt dieselbe rothviolett.

Graebe und Liebermann haben nicht in Betracht gezogen, dafs das fertig gebildete Alizarin selbst vom Kali angegriffen wird, und dafs besonders der Wassergehalt des Kali's und die Schmelztemperatur den wichtigsten Einflufs auf die Reaction ausüben. Uebrigens mufs man eine alkoholische Lösung des Anthrachinons anwenden, oder aber demselben vor dem Eintragen in das schmelzende Kali Natrium- oder Kaliumalkoholat beimengen. Ich erhielt freilich nur geringe Quantitäten Alizarin, da es schwer hält, besonders bei etwas gröfseren Mengen zu verarbeitender Substanz, die Schmelztemperatur und den Wassergehalt der Masse so zu regeln, dafs nicht ein Theil des gebildeten Alizarins wieder zerstört wird. Unter Umständen erhielt ich, besonders bei Anwendung von Natriumalkoholat, gröfsere Mengen des Farbstoffes, welcher durch Sublimation gereinigt sich durch nichts von dem gewöhnlichen Pflanzen-Alizarin unterschied. Den von Graebe und Liebermann beobachteten violetten Körper halte ich für ein Einwirkungsproduct von Kali auf Alizarin. Ich halte daher meine frühere Angabe, dafs *Anthrachinon mittelst Kalihydrat direct zu Alizarin oxydirt werden kann,* vollkommen aufrecht.

Ofen, 1. Januar 1872.

Untersuchungen über die Sorbinsäure und Parasorbinsäure;

von *Rud. Fittig* und *J. B. Barringer.*

(Eingelaufen den 3. Januar 1872).

Den schönen Arbeiten von Hofmann verdanken wir die Kenntnifs einer sehr interessanten Pflanzensäure, welche von ihm nach ihrem Vorkommen den Namen *Sorbinsäure* erhielt *). Zur Zeit ihrer Entdeckung stand diese Säure ziemlich isolirt da; sie war gewissermafsen der Vertreter einer neuen Gruppe von Säuren, die ihrer Zusammensetzung und, wie die Sorbinsäure es wahrscheinlich machte, auch ihren physikalischen Eigenschaften nach den Uebergang von den Säuren der Fettsäure- und Oelsäurereihe zu den aromatischen Säuren bildeten. Seitdem sind wir mit drei anderen Säuren, der *Palmitol-, Stearol-* und *Behenolsäure* bekannt geworden, welche derselben homologen Reihe angehören. Die sehr werthvollen Arbeiten Baeyer's und seiner Schüler haben gezeigt, dafs durch indirecte Wasserstoffentziehung die höheren Glieder der Oelsäurereihe in Säuren dieser neuen Reihe übergeführt werden können, und in der letzten Zeit ist von Geuther **) auch das Glied mit vier Kohlenstoffatomen, die *Tetrolsäure,* auf ähnliche Weise aus der Crotonsäure dargestellt worden. Die Beziehungen, in welchen diese Säuren zu anderen länger bekannten Körpern stehen, sind durch ihre Bildungsweisen bis zu einem gewissen Grade aufgeklärt; das am längsten bekannte Glied dieser Reihe, die Sorbinsäure, aber ist auffälliger Weise seit ihrer Entdeckung nicht wieder Gegenstand einer Untersuchung geworden, obgleich das so sehr merkwürdige

*) Diese Annalen **110**, 129.

**) Zeitschrift für Chemie 1871, 237.

Isomerieverhältnifs zwischen ihr und der Parasorbinsäure, aus welcher sie nach den Untersuchungen von Hofmann sich durch moleculare Umlagerung bildet, sehr zu einem genaueren Studium einzuladen schien. Die Versuche, über welche wir im Folgenden berichten und denen wir später weitere Mittheilungen folgen lassen werden, sind in der Absicht unternommen, die Beziehungen der beiden isomeren Säuren zu einander und zu anderen bekannten Verbindungen kennen zu lernen.

1. Sorbinsäure.

Die von uns benutzte Säure wurde zum Theil aus der Fabrik von Dr. Marquart in Bonn, zum Theil aus der von Trommsdorff in Erfurt bezogen. Sie war nahezu rein und einmaliges Umkrystallisiren genügte, um sie vollständig rein zu erhalten. Wir haben den sehr genauen Angaben von Hofmann über die Eigenschaften der Sorbinsäure kaum etwas hinzuzusetzen, denn unsere Beobachtungen stimmen fast in jeder Hinsicht vollständig mit den seinigen überein; nur in einer Beziehung zeigte sich eine kleine Differenz. Hofmann giebt an, dafs die Sorbinsäure sich bei höherer Temperatur unzersetzt verflüchtigt, aber er bemerkt zugleich, dafs er nicht genug Säure gehabt habe, um den Siedepunkt zu bestimmen. Wir fanden, dafs die ganz reine Säure bei der Destillation unter gewöhnlichen Verhältnissen und gewöhnlichem Druck bei 228° (nicht corr.) zu sieden beginnt, dafs bei der Destillation aber Zersetzung stattfindet und im Destillationsgefäfs eine gelb gefärbte, beim Erkalten harzartig erstarrende Masse zurückbleibt, von der unter 300° kaum etwas übergeht. Ein nicht unbeträchtlicher Theil der Säure erleidet bei der Destillation diese Umwandlung und auch der bei 228 bis 230° überdestillirte Theil der Säure ist weniger rein, besitzt wenigstens einen nicht so constanten Schmelz-

punkt, als die nicht destillirte Säure. Ein gleiches Verhalten hat Hofmann bei der Destillation der Parasorbinsäure beobachtet; selbst unter Abschlufs der Luft im Wasserstoffstrom hinterliefs sie bei jeder Destillation eine gelbe durchsichtige harzartige Substanz. Wir haben über die Natur dieses Harzes keinen bestimmten Aufschlufs erhalten. Es gelang uns weder daraus Sorbinsäure zu regeneriren, noch es in eine gut charakterisirte Verbindung umzuwandeln. Uebrigens haben wir uns nicht eingehend damit beschäftigt, weil die Kostbarkeit des Materials es nicht eben verlockend machte, dasselbe in ein Harz zu verwandeln. Wir wollen nur noch bemerken, dafs bei der Destillation der Sorbinsäure sehr deutlich der Geruch nach Acroleïn auftritt, und es danach wahrscheinlich ist, dafs dieser harzige Rückstand mit den genau eben so aussehenden harzigen Condensationsproducten des Acroleïns in sehr nahem Zusammenhang steht. Sorbinsäure und Acroleïn haben gleiche procentische Zusammensetzung, sie sind den empirischen Formeln nach polymere Verbindungen, und unsere Beobachtungen scheinen darauf hinzudeuten, dafs bei der Destillation sich das Molecul der Sorbinsäure in zwei Molecule Acroleïn spaltet, letzteres aber bei der hohen Temperatur zum gröfsten Theil in condensirte Producte verwandelt wird. Mit Wasserdämpfen läfst sich die Sorbinsäure leicht und wie es scheint ganz ohne Zersetzung destilliren.

2. *Hydrosorbinsäure.*

Beim Behandeln mit Natriumamalgam nimmt die Sorbinsäure mit grofser Leichtigkeit zwei Wasserstoffatome auf und geht in eine neue, der Oelsäurereihe angehörende Säure $C^6H^{10}O^2$ über, welche wir mit dem Namen *Hydrosorbinsäure* bezeichnen. Um dieselbe darzustellen, übergossen wir Sorbinsäure mit Wasser und liefsen die Lösung einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumamalgam in Berührung.

Dann wurde von dem abgeschiedenen Quecksilber abgegossen, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt. Das stark saure Destillat, in welchem einige Oeltropfen suspendirt waren, wurde mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, auf ein sehr kleines Volumen verdunstet und dann mit Schwefelsäure versetzt. Die abgeschiedene, auf der Oberfläche der Salzlösung schwimmende Säure wurde abgehoben, mit kleinen Quantitäten Wasser gewaschen, dann mit Chlorcalcium entwässert und für sich destillirt, wobei sie vollständig constant bei 201° überging.

I. 0,2389 Grm. gaben 0,5545 CO_2 = 0,15123 C, und 0,1868 H_2O = 0,02075 H.

II. 0,1779 Grm. gaben 0,4164 CO_2 = 0,11356 C, und 0,1351 H_2O = 0,01351 H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_6	72	63,16	63,30	63,83
H_{10}	10	8,77	8,71	8,43
O_2	32	28,07	—	—
	114	100,00.		

Die Hydrosorbinsäure ist eine farblose wasserhelle Flüssigkeit von süfslichem Geruch. Sie siedet constant bei 201° (corr. 204,5°). Ihr spec. Gewicht wurde bei 19° = 0,969 gefunden. Bei — 18° blieb sie vollständig flüssig. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich leicht. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, aber wenig in Wasser und liefert gut charakterisirte Salze.

Hydrosorbinsaures Calcium $(C^6H^9O^2)^2\,Ca + H^2O$ wurde durch Kochen der freien Säure mit Wasser und Kalkspathpulver bis zur neutralen Reaction bereitet. Beim Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbade scheidet es sich in concentrisch gruppirten Nadeln ab, die in kaltem Wasser leichter als in heifsem löslich sind; denn wenn man die Flüssigkeit, aus welcher sich in der Wärme schon eine kleine Menge Salz abgeschieden hat, stehen läfst, löst sich nach einiger Zeit

Alles wieder klar auf. Das Salz schmilzt bei ungefähr 125° zu einer dicken Flüssigkeit.

I. 0,2787 Grm. des 48 Stunden über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 125° 0,0163 Wasser und gaben 0,13325 SO^4Ca = 0,03913 Ca.

II. 0,249 Grm. des 5 Tage über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 125° 0,0139 H^2O und gaben 0,1197 SO^4Ca = 0,03521 Ca.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$2(C^6H^9O^2)$	226	79,58	—	—
Ca	40	6,34	5,85	5,58
H^2O	18	14,08	14,04	14,14
	284	100,00.		

Hydrosorbinsaures Baryum $(C^6H^9O^2)^2Ba$ läfst sich leicht in derselben Weise wie das Calciumsalz bereiten. Es ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt aus der heifs gesättigten Lösung beim Erkalten in Gruppen von glänzenden, nadelförmigen Krystallen. Ueber 265° schmilzt es unter gleichzeitiger Zersetzung. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei.

0,2387 Grm. gaben 0,153 SO^4Ba = 0,09 Ba.

	Berechnet		Gefunden
$2(C^6H^9O^2)$	226	62,26	—
Ba	137	37,74	37,70
	363	100,00.	

Hydrosorbinsaures Silber $C^6H^9O^2Ag$ wurde durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu der Lösung des Calciumsalzes als ein weifser Niederschlag erhalten. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, läfst sich aber nicht gut daraus umkrystallisiren. Beim Erhitzen auf 100° zersetzt es sich langsam.

I. 0,2348 Grm. des bei 90° getrockneten Salzes gaben 0,2855 CO^2 = 0,07786 C und 0,0937 H^2O = 0,01041 H.

II. 0,2182 Grm. gaben 0,1072 Ag.

	Berechnet		Gefunden
C^6	72	32,58	33,16
H^9	9	4,07	4,43
O^2	32	14,48	—
Ag	108	48,87	49,13
	221	100,00.	

Hydrosorbinsaures Kupfer $(C^6H^9O^2)^2Cu$ scheidet sich auf Zusatz von Kupferchlorid zu der Lösung des Calciumsalzes als ein grüner Niederschlag ab, der beim Kochen unter der Flüssigkeit schmilzt. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist blaugrün; beim Erhitzen über 100° färbt es sich tief grün, nimmt beständig an Gewicht ab und geht in basisches Salz über. Dieselbe Umwandlung erleidet es auch bei längerem Kochen mit Wasser. Bei 185 bis 190° schmilzt es zu einer tief grünen Flüssigkeit.

Hydrosorbinsaures Kalium und *Natrium* sind in Wasser sehr leicht löslich.

Hydrosorbinsäure-Aethyläther $C^6H^9O^2.C^2H^5$. Die Lösung der Hydrosorbinsäure in absolutem Alkohol wurde mit Salzsäuregas gesättigt und darauf einige Zeit am aufwärts gerichteten Kühler im Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und Zusatz von Wasser schied sich eine ölige Flüssigkeit ab, welche mit etwas kohlensaurem Natrium und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und schliefslich durch einmalige Destillation vollständig gereinigt wurde.

0,2299 Grm. gaben 0,5681 CO^2 = 0,15494 C und 0,2025 H^2O = 0,0225 H.

	Berechnet		Gefunden
C^8	96	67,61	67,39
H^{14}	14	9,86	9,78
O^2	32	22,53	—
	142	100,00.	

Der Hydrosorbinsäure-Aether ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von sehr angenehmem Fruchtgeruch. Er

siedet constant bei 166 bis 167°, ist leichter als Wasser und wenig löslich darin, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Er scheint eine Verbindung mit Chlorcalcium einzugehen. Eine Portion des Aethers, welche längere Zeit mit Chlorcalcium in Berührung war, erfüllte sich mit glänzenden Krystallen, die von Wasser langsam unter Abscheidung des flüssigen Aethers zersetzt wurden.

Wasserstoff im Entstehungszustand wirkt nicht auf die Hydrosorbinsäure ein. Wir liefsen in der Hoffnung, eine Säure von der Zusammensetzung der Capronsäure zu erhalten, Natriumamalgam zehn Tage auf die Lösung einer kleinen Menge Sorbinsäure einwirken, aber auch bei diesem Versuche entstand keine an Wasserstoff reichere Verbindung. Die Hydrosorbinsäure zeigt also in dieser Hinsicht durchaus das Verhalten der Angelicasäure und der Oelsäuren mit höherem Kohlenstoffgehalt, während die Sorbinsäure sich anders als die mit ihr homologen Säuren verhält; denn nach den Angaben von Overbeck *) und Haufsknecht **) vereinigen sich die Palmitol-, Stearol- und Behenolsäure nicht mit Wasserstoff im Entstehungszustand.

Bei der Bereitung der Hydrosorbinsäure beobachteten wir regelmäfsig die gleichzeitige Bildung eines Nebenproductes in kleiner Menge, welches nicht flüchtig mit den Wasserdämpfen ist und beim Abdestilliren der Hydrosorbinsäure im Destillationsgefäfs in Form kleiner Oeltropfen zurückblieb. Es wurde durch Schütteln mit Aether ausgezogen und blieb beim Verdunsten des Aethers als ein gelb gefärbtes Oel zurück, welches geruchlos und schwerer als Wasser war und stark saure Reaction zeigte. Sein Siedepunkt liegt sehr hoch, und bei einem

---

*) Diese Annalen **140**, 55.
) Daselbst **142, 43.

Versuch, es durch Destillation zu reinigen, fand Zersetzung statt. Beim Erwärmen mit kohlensaurem Baryum und Wasser lieferte es ein leicht lösliches Baryumsalz, welches sich beim Verdunsten in warzigen Krusten abschied und nicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden konnte. Das Calciumsalz besafs ähnliche Eigenschaften. Die Analyse des Baryumsalzes ergab einen der Formel des hydrosorbinsauren Baryums entsprechenden Baryumgehalt.

0,2518 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 100° nicht an Gewicht und gaben 0,1605 SO^4Ba = 0,0944 = 37,49 pC. Ba.

Die Formel $(C^6H^9O^2)^2$ Ba verlangt 37,74 pC. Ba.

Das Resultat dieser Analyse und die Eigenschaften der Säure machen es sehr wahrscheinlich, dafs sie mit der Hydrosorbinsäure polymerisch ist. Zu einem genaueren Studium reichte die geringe Menge, welche wir bei den verschiedenen Darstellungen der Hydrosorbinsäure gesammelt hatten, nicht aus. Wir wollen aber noch bemerken, dafs die reine Verbindung wahrscheinlich fest und krystallinisch ist; denn beim Aufbewahren einer kleinen Menge der flüssigen Säure unter Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre erstarrte sie theilweise.

Einwirkung von Brom auf Hydrosorbinsäure. Die Hydrosorbinsäure nimmt mit grofser Leichtigkeit und unter heftiger Reaction 1 Mol. Brom auf. Bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt sich dabei viel Bromwasserstoffsäure, aber wenn man gut abkühlt, am besten mit einer Kältemischung, findet fast nur directe Aufnahme des Broms statt und es entweicht nur eine Spur Bromwasserstoffsäure. Die Entstehung der letzteren ganz zu verhindern ist uns nicht gelungen. Das Product der Einwirkung $C^6H^{10}Br^2O^2$, *zweifach-gebromte Capronsäure* oder nach der Bezeichnungsweise von Baeyer *Dibromid der Hydrosorbinsäure,* bildete eine völlig farblose,

zähe, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die weder bei längerem Stehen über Schwefelsäure und Aetzkalk, noch beim Abkühlen auf — 17° fest wurde.

Von alkoholischem Kali wird das Dibromid sehr leicht zersetzt. Wir erhitzten ein Mol. desselben mit einer alkoholischen Lösung von 2 Mol. Kalihydrat einige Stunden am aufwärts gerichteten Kühler im Wasserbade, destillirten dann den Alkohol ab und versetzten den Rückstand mit Salzsäure. Es schied sich ein schweres Oel ab, welches, um etwa gebildete Sorbinsäure zu verflüchtigen, mit Wasser destillirt wurde. Dabei destillirte aber auch die ganze Menge des Oeles mit über. Durch Schütteln des Destillats mit Aether und Verdunsten des Aethers wurde es wieder gewonnen und um den Rest des Aethers und das Wasser zu entfernen über Schwefelsäure gesetzt. Nach achttägigem Verweilen im Exsiccator begann in dem Oel eine Ausscheidung von Krystallen, welche herausgenommen, abgepreſst und aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurden. Sie waren vollkommen frei von Brom, bildeten, aus heifsem Wasser krystallisirt, prachtvolle lange weifse Nadeln und schmolzen bei 132 bis 134°, so dafs an ihrer Identität mit Sorbinsäure nicht gezweifelt werden konnte. Die Zersetzung des Dibromids war demnach im Wesentlichen nach der Gleichung

$$C^6H^{10}Br^2O^2 + 2\,KOH = C^6H^8O^2 + 2\,KBr + 2\,H^2O$$

erfolgt. Die ölige Säure war sehr wahrscheinlich Monobromhydrosorbinsäure. Um diese in reinem isolirtem Zustande zu erhalten, erhitzten wir bei einem zweiten Versuch das Dibromid nur mit einem Molecul Kalihydrat, aber trotzdem bildete sich eine nicht unbeträchtliche Quantität von Sorbinsäure. Auch durch Erhitzen des Dibromids mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 150° gelangten wir nicht zu dem gewünschten Resultat. Da durch die Bildung der Sorbinsäure der Verlauf der Reaction übrigens ganz klar und die voll-

ständige Analogie im Verhalten der Hydrosorbinsäure und der homologen Säuren nachgewiesen war, bot die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes nur geringes Interesse und wir gaben die Versuche auf.

Verhalten der Hydrosorbinsäure zu schmelzendem Kalihydrat. Das charakteristische Verhalten der Säuren $C^nH^{2n-2}O^2$ besteht bekanntlich darin, dafs sie beim Schmelzen mit Kalihydrat in Säuren der Reihe $C^nH^{2n}O^2$ übergehen. Es schien uns von Wichtigkeit zu sein, auch die Hydrosorbinsäure nach dieser Richtung zu untersuchen. Da es Frankland und Duppa gelungen war, die mit der Hydrosorbinsäure gleich zusammengesetzte Aethylcrotonsäure schon bei einer Temperatur von 180° zu spalten, und es uns daran lag, eine möglichst glatte Zersetzung zu erzielen, lösten wir die Hydrosorbinsäure in einem grofsen Ueberschufs von concentrirter Kalilauge auf, dampften die Lösung ein und erhitzten den Rückstand in einem Silbertiegel 10 bis 12 Stunden auf 180° im Luftbade. Bei dieser Temperatur fand indefs keine Zersetzung statt; denn als wir das Product in Wasser lösten, mit Schwefelsäure ansäuerten und destillirten, ging mit den Wasserdämpfen nur unveränderte Hydrosorbinsäure über. Bei einem zweiten Versuche wurde deshalb die eingedampfte Masse direct über der Flamme, aber bei möglichst niedriger Temperatur zum Schmelzen erhitzt, bis das Aufhören der Gasentwickelung die Beendigung der Reaction anzeigte. Darauf wurde die Masse in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure stark angesäuert und so lange abdestillirt, bis das überdestillirende Wasser nicht mehr sauer reagirte. Das Destillat wurde in drei gleiche Theile getheilt, ein Theil davon mit kohlensaurem Natrium genau neutralisirt, dann die beiden anderen Theile hinzugesetzt und das Ganze destillirt, bis das Destillat aufhörte sauer zu reagiren. Wenn sich zwei verschiedene Säuren gebildet hatten, mufste jetzt im Rückstande das Natriumsalz der stär-

keren Säure sein. Die Lösung wurde ganz zur Trockne gebracht, der Rückstand in wenig Wasser wieder gelöst und mit überschüssigem salpetersaurem Silber versetzt. Es entstand ein sehr starker Niederschlag, der abgepreſst und in siedendem Wasser gelöst wurde. Beim Erkalten schied sich das Salz in kleinen federartigen weifsen Krystallen ab, die sich am Lichte schwärzten. Die Analyse zeigte, dafs es reines buttersaures Silber war.

I. 0,1765 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0977 Silber.

II. 0,1898 Grm. gaben 0,1062 Silber.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
$C^4H^7O^2$	87	44,62	—	—
Ag	108	55,38	55,35	55,95
	195	100,00.		

Damit stimmte auch der nicht zu verkennende Geruch nach Buttersäure überein, den sowohl das erste, wie das zweite Destillat besafs.

Um die etwa gebildete zweite Säure zu isoliren, wurde das Destillat von dem buttersauren Natrium wieder in zwei gleiche Theile getheilt, der eine genau mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und nach dem Zumischen des anderen wieder bis auf ein sehr kleines Volumen abdestillirt. In dem Destillat mufste jetzt die zweite Säure vorhanden sein. Wir neutralisirten es mit kohlensaurem Natrium, dampften auf ein kleines Volumen ein und fällten mit überschüssiger Silberlösung aus. Der Niederschlag hatte nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Wasser durchaus dasselbe Aussehen, wie das zuerst erhaltene Silbersalz, und die Analyse zeigte, dafs er in der That auch reines buttersaures Silber war.

0,2851 Grm. gaben 0,1584 Silber = 55,56 pC. Ag.

Berechnet für $C^4H^7O^2Ag$ 55,38 pC.

Dieser Versuch machte es sehr unwahrscheinlich, dafs neben der Buttersäure überhaupt noch eine andere flüchtige Säure entstanden war. Um darüber vollständige Sicherheit zu erlangen, haben wir auch noch aus dem Natriumsalz, welches bei dem letzten Versuch im Destillationsgefäfs zurückgeblieben war und welches also den Rest der gebildeten Säure enthielt, das Silbersalz dargestellt und uns durch eine Analyse davon überzeugt, dafs es auch reines buttersaures Silber war.

0,1798 Grm. gaben 0,0994 Silber = 55,28 pC.

Berechnet für $C^4H^7O^2Ag$ 55,38 pC.

Es folgt daraus, dafs beim Schmelzen mit Kalihydrat die Hydrosorbinsäure nur eine einzige flüchtige Säure liefert, und da diese Buttersäure ist, müssen sich von dem Molecul derselben zwei Kohlenstoffatome in anderer Form, sehr wahrscheinlich als Kohlensäure abspalten. Dadurch ist zugleich der sicherste Beweis geliefert, dafs die Hydrosorbinsäure von den beiden bereits bekannten isomerischen Säuren, der Brenzterebinsäure und der Aethylcrotonsäure, verschieden ist. Die Identität mit der krystallinischen, erst bei 41,5° schmelzenden Aethylcrotonsäure von Frankland und Duppa ist schon durch die physikalischen Eigenschaften der Hydrosorbinsäure ausgeschlossen. Gröfsere Aehnlichkeit zeigt sie mit der Brenzterebinsäure. Diese Säure ist indefs so wenig scharf untersucht, dafs die Angaben über die physikalischen Eigenschaften derselben und ihrer Salze einen sicheren Schlufs kaum gestatten würden; aber Chautard *) fand, dafs dieselbe durch schmelzendes Kalihydrat in Essigsäure und Buttersäure gespalten wird, und dasselbe Verhalten beobachteten Frankland und Duppa bei der Aethylcrotonsäure. Unsere Versuche machen es unzweifelhaft, dafs aus der Hydrosorbinsäure keine Essigsäure entsteht.

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1855, 652.

Constitution der Hydrosorbinsäure und der Sorbinsäure. — Viele Chemiker sind der Ansicht, dafs sich aus den Producten, welche sich beim Schmelzen der Säuren $C^nH^{2n-2}O^2$ mit Kalihydrat bilden, ein sicherer Schlufs auf die Constitution der Säuren selbst machen lasse, indem sie annehmen, dafs die Spaltung der Molecule immer da stattfinde, wo zwei Kohlenstoffatome durch doppelte Bindung verknüpft sind. Wir theilen diese Ansicht nicht und wir glauben, dafs die Annahme, auf welcher sie basirt, nicht genügend bewiesen ist, obgleich zugegeben werden mufs, dafs sie bei mehreren Säuren zutrifft, deren Constitution sich aus ihrer Bildungsweise mit grofser Wahrscheinlichkeit ergiebt. Aber gerade die in neuerer Zeit so viel besprochene Frage in Betreff der Constitution der Crotonsäure aus Aldehyd und Cyanallyl zeigt, wie wir glauben, sehr evident, dafs die Spaltung des Moleculs nicht immer der obigen Hypothese entsprechend vor sich geht. Nach den Versuchen von Kekulé *) kann es wohl als bewiesen angesehen werden, dafs die länger bekannte Crotonsäure aus Cyanallyl und aus Aldehyd mit schmelzendem Kalihydrat nur Essigsäure liefert. Die Versuche von Geuther **) haben ebenfalls bewiesen, dafs die bei -15^0 nicht erstarrende Isocrotonsäure (Quartenylsäure) bei gleicher Behandlung sich genau so verhält und auch nur Essigsäure liefert. Die Verschiedenheit dieser beiden Säuren aber besteht darin, dafs die eine nach der Formel :

$$CH^2 = CH - CH^2 - CO.OH,$$

die andere nach der Formel :

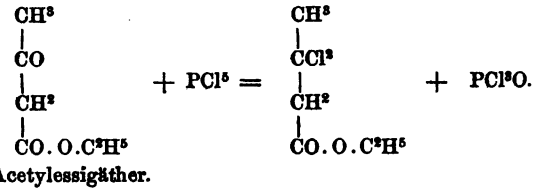
$$CH^3 - CH = CH - CO.OH$$

zusammengesetzt ist. Wir glauben, dafs daran nach der höchst interessanten Bildung beider aus dem Acetylessigäther

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 604.

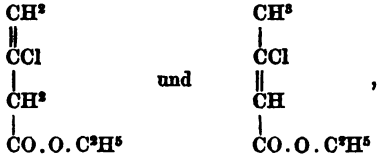
**) Zeitschrift für Chemie 1871, 237.

nicht gezweifelt werden kann. Die von Geuther beobachteten Reactionen sind vollständig klar :



Acetylessigäther.

Diefs ist die erste Phase der Zersetzung, aber wie bei der analogen Bildung von Acetonchlorid spaltet sich von dem Producte gleich Salzsäure ab und es entstehen die Aether zweier isomerer gechlorter Säuren :



indem der zur Salzsäurebildung erforderliche Wasserstoff zum Theil von dem ersten, zum Theil von dem dritten Kohlenstoffatom genommen wird. — Dafs bei der Reaction aufser den Aethern die Chloride der Säuren entstehen, ist Folge einer leicht erklärlichen secundären Reaction, welche hier nicht weiter in Betracht kommt.

Nach der obigen Hypothese müfste die eine dieser Säuren Ameisensäure und Propionsäure, die andere nur Essigsäure geben, aber beide liefern nur Essigsäure. Ein Rückschlufs aus den Spaltungsproducten auf die Constitution der Säuren ist demnach in diesem Falle nicht möglich, und unter diesen Verhältnissen scheint uns die Annahme der Constitution $CH^2 = CH - CH^2 - CO.OH$ für die gewöhnliche Crotonsäure die natürlichste zu sein, da die Entstehung der Säure aus Cyanallyl sonst völlig unklar ist.

Was nun die Hydrosorbinsäure anbetrifft, so hätte neben Buttersäure Essigsäure auftreten müssen, wenn die Spaltung

glatt der obigen Hypothese entsprechend stattgefunden hätte. So verhalten sich in der That die beiden isomeren Säuren, die Hydrosorbinsäure aber gleicht in dieser Hinsicht den Crotonsäuren; sie liefert nur *eine* Fettsäure mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt. Dadurch wird es sehr wahrscheinlich gemacht, dafs sie nach der Formel :

$$CH^3 - CH^2 - CH\begin{cases} CO.OH \\ CH = CH^2 \end{cases}$$

zusammengesetzt ist, und dafs beim Behandeln mit Kalihydrat die Gruppe $CH = CH^2$ herausgerissen, durch Wasserstoff ersetzt und erst zu Oxalsäure, dann zu Kohlensäure oxydirt wird. Die doppelte Bindung der beiden Kohlenstoffatome wird die Oxydation der Gruppe zu Essigsäure verhindern. Wir haben dann eine vollständige Analogie mit der Crotonsäure :

$$CH^2 = CH - CH^2 - CO.OH,$$

und es ist sehr wahrscheinlich, dafs auch hier die abgespaltene Gruppe $CH^2 = CH$ nicht zu Essigsäure oxydirt wird. Die Verschiedenheit der beiden Crotonsäuren wird nach unserer Meinung in der Quantität der aus ihnen entstehenden Essigsäure zu suchen sein; die Säure $CH^3 - CH = CH - CO.OH$ wird doppelt so viel Essigsäure geben, als die Säure $CH^2 = CH - CH^2 - CO.OH$. Wir glauben, dafs ein vergleichender Versuch, bei welchem die beiden Säuren unter denselben Verhältnissen mit Kalihydrat geschmolzen und die Quantitäten der aus ihnen gebildeten Essigsäure bestimmt werden, Aufschlufs über ihre Constitution geben mufs. Von Kekulé sind kurze Angaben über die Quantität von Essigsäure gemacht worden, die er aus der Crotonsäure aus Aldehyd und aus Cyanallyl erhielt. Allerdings stimmen diese nicht gut mit der Annahme überein, dafs dieses die Säure $CH^2 = CH - CH^2 - CO.OH$ sei. Kekulé erhielt beträchtlich weniger Essigsäure, als der Ueberführung des gesammten

Kohlenstoffs in Essigsäure entspricht, aber andererseits doch erheblich mehr, als gebildet sein müfste, wenn die Gruppe $CH^2 = CH$ sich ohne Essigsäurebildung abgespalten hätte. Kekulé scheint übrigens auf diese Bestimmungen selbst kein sehr grofses Gewicht zu legen; denn bei dem einen Versuch wird ausdrücklich bemerkt, dafs er ursprünglich nicht quantitativ ausgeführt werden sollte, und bei dem zweiten wurden nur 0,36 Grm. Crotonsäure in Arbeit genommen.

Mag nun unsere Anschauung richtig oder unrichtig sein, immerhin glauben wir, dafs von allen möglichen Formeln die obige am Ungezwungensten das Verhalten der Hydrosorbinsäure erklärt.

Für die Sorbinsäure ergiebt sich dann die Formel :

$$CH^2 = CH - CH\begin{cases} CO.OH \\ CH = CH^2 \end{cases},$$

welche ihrerseits wieder die Spaltung bei der Destillation in zwei Molecule Acroleïn $CH^2 = CH - CHO$ in einfachster Weise erklärt.

Noch auf einen Punkt möchten wir kurz aufmerksam machen. In den Vogelbeeren kommt noch eine andere gut bekannte Verbindung mit C^6, das *Sorbin,* vor, und es dürfte wohl anzunehmen sein, dafs die Sorbinsäure zu diesem in einer gewissen genetischen Beziehung steht. In einer vor Kurzem publicirten Abhandlung „über die Constitution der sogenannten Kohlenhydrate“ ist der Eine von uns, ganz unabhängig von diesen Untersuchungen und nur durch einen Schlufs aus dem Verhalten des Sorbins im Vergleich mit den anderen Kohlenhydraten, zu der Folgerung gelangt, dafs das Sorbin sehr wahrscheinlich nach der Formel :

$$CH^2(OH) - CH(OH) - C(OH)\begin{cases} CHO \\ CH(OH) - CH^2(OH) \end{cases}$$

constituirt sei. Ein Vergleich dieser Formel mit derjenigen, welche sich aus unseren Untersuchungen für die Sorbinsäure

ergiebt, zeigt das nahe Verhältnifs, in welchem diese Körper zu einander stehen.

3. Verhalten der Sorbinsäure gegen Brom.

Die mit der Sorbinsäure homologen Säuren verbinden sich direct mit zwei und mit vier Atomen Brom. Auch die Sorbinsäure nimmt mit grofser Leichtigkeit Brom auf. Es ist uns indefs nicht gelungen, ein Dibromid in reinem Zustande zu isoliren. Wir halten es für überflüssig, unsere vielen darauf zielenden Versuche hier ausführlich zu beschreiben, und wollen nur erwähnen, dafs wir jedesmal, wenn wir nur 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Sorbinsäure einwirken liefsen, ein complexes Gemenge erhielten, in welchem eine ziemlich grofse Menge unangegriffener Sorbinsäure, eine gewisse Quantität des Tetrabromids und aufserdem flüssige oder halbflüssige Verbindungen enthalten waren, die wir nicht in reinem Zustande erhalten konnten.

Mehr Erfolg hatten unsere Versuche hinsichtlich der Darstellung des Tetrabromids. Anfangs brachten wir die berechnete Menge (2 Mol.) Brom mit einer ätherischen Lösung von Sorbinsäure zusammen; aber wir erkannten bald, dafs diese Methode nicht geeignet ist, weil sich dabei eine nicht unbedeutende Menge neutraler, in kohlensaurem Natrium unlöslicher Producte, wahrscheinlich zusammengesetzter Aether, bildet. Am Besten gelingt die Darstellung, wenn man die Sorbinsäure unter Wasser mit der allmälig zugesetzten berechneten Menge Brom zusammenreibt und dabei Temperaturerhöhung möglichst vermeidet. Es bildet sich dann eine zähe, fast farblose Masse, die man mit Wasser ohne Verlust waschen kann. Wird diese darauf in verdünntem Alkohol gelöst, so scheidet sich beim Erkalten sowohl, wie auch beim freiwilligen Verdunsten der Lösung nur ein schweres dickes Oel ab, welches erst allmälig erstarrt, wenn man die Flüssigkeit d

von abgiefst und es an der Luft oder über Schwefelsäure stehen läfst. Nach dem Erstarren wurde es abgeprefst und wieder in verdünntem Alkohol gelöst. Es wiederholten sich dieselben Erscheinungen : wieder schied sich ein schweres Oel ab, welches in derselben Weise wie vorher behandelt wurde. So gelang es uns schliefslich, die neue Verbindung in prachtvollen grofsen Krystallen zu erhalten. Neuerdings haben wir eine Beobachtung gemacht, die übrigens weit schneller zum Ziel führt. Das Tetrabromid bildet nämlich ein Natriumsalz, welches in Wasser aufserordentlich leicht, in concentrirtem kohlensaurem Natrium aber sehr wenig löslich ist. Wenn man das direct erhaltene Product der Einwirkung von Brom auf Sorbinsäure vorsichtig unter sorgfältiger Vermeidung von Temperaturerhöhung in kohlensaurem Natrium auflöst, dann eine kalte gesättigte Lösung von kohlensaurem Natrium hinzusetzt und die Flüssigkeit stehen läfst, so tritt bald Krystallisation ein und nach kurzer Zeit erstarrt sie vollständig zu einem dicken Brei von prachtvollen silberglänzenden blätterigen Krystallen, die man abfiltriren und mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium auswaschen kann. Die Mutterlauge von diesem Salze liefert, wenn sie mit Salzsäure versetzt wird, eine dem Honig sehr ähnlich sehende Masse, welche bei nochmaliger Behandlung mit kohlensaurem Natrium in der eben beschriebenen Weise eine neue Menge des Natriumsalzes liefert. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, worin es leicht löslich ist, kann dieses Salz sehr leicht vollständig gereinigt werden. Zur Gewinnung des Tetrabromids ist dieses jedoch nicht erforderlich. Das mit kohlensaurem Natrium gewaschene und abgeprefste Salz scheidet, wenn es in kaltem Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure versetzt wird, das Tetrabromid in ganz reinem Zustande als blendend weifsen Niederschlag ab.

I. 0,2137 Grm. der aus Alkohol in grofsen Krystallen erhaltenen Verbindung verloren bei 100° nicht an Gewicht und gaben 0,1312 CO^2 = 0,0357 C, und 0,03575 H^2O = 0,00397 H.

II. 0,2427 Grm. gaben 0,1528 CO^2 = 0,04167 C, und 0,04265 H^2O = 0,00474 H.

III. 0,2729 Grm. gaben 0,4728 AgBr = 0,2012 Br.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C^6	72	16,67	16,74	17,17	—
H^8	8	1,85	1,86	1,95	—
Br^4	320	74,07	—	—	73,73
O^2	32	7,41	—	—	—
	432	100,00.			

Das Tetrabromid krystallisirt aus Alkohol in grofsen farblosen durchsichtigen Krystallen, die eine Combination eines monoklinen Prismas ∞P mit dem Pinakoïd $0P$ zu sein scheinen. Aus siedendem Wasser krystallisirt es in kleinen glänzenden Nadeln. In kaltem Wasser ist es so gut wie unlöslich, in siedendem äufserst wenig, in Alkohol ziemlich leicht löslich. Es schmilzt constant bei 183°. Für sich ist es sehr beständig, aber bei Gegenwart von Basen oder kohlensauren Alkalien zersetzt es sich äufserst leicht unter Bildung von Brommetall. Das reine Natriumsalz kann, wie es scheint, mit Wasser und Alkohol unverändert gekocht werden; aber wenn demselben von der Darstellung her noch kohlensaures Natrium anhängt und die wässerige Lösung nur gelinde erwärmt wird, so färbt sie sich schwach gelblich und bei nachherigem Zusatz von Salzsäure bleibt sie ganz klar, ein Beweis, dafs sie keine Spur von Tetrabromid mehr enthält. Wir haben die hierbei stattfindende Zersetzung noch nicht genauer studirt und behalten uns vor, darüber später weitere Mittheilungen zu machen.

4. *Parasorbinsäure.*

Um Aufschlufs über die Beziehungen der Parasorbinsäure zu der Sorbinsäure zu erhalten, haben wir diese in derselben

Weise wie die Sorbinsäure mit Natriumamalgam behandelt. Wir bedienten uns dazu einer Säure, welche wir aus der chemischen Fabrik von Marquart bezogen hatten und die im Allgemeinen alle die Eigenschaften besafs, welche Hofmann als charakteristisch für die Parasorbinsäure angiebt. Das Product der Einwirkung von Natriumamalgam darauf wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Dabei beobachteten wir durchaus dieselben Erscheinungen, wie bei den Versuchen mit der Sorbinsäure. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigte sich eine ölige Säure, welche im Geruch und sonstigen Eigenschaften völlig der Hydrosorbinsäure glich. Um die Identität damit unzweifelhaft zu machen, stellten wir aus der Säure das Baryumsalz dar. Dasselbe krystallisirte genau so wie das hydrosorbinsaure Salz, war wie dieses leicht löslich in Wasser und enthielt kein Krystallwasser und hatte dieselbe Zusammensetzung.

0,2384 Grm. gaben 0,1520 SO^4Ba = 0,0894 Ba.

	Berechnet		Gefunden
$2(C^6H^9O^2)$	226	62,26	—
Ba	137	37,74	37,50
	363	100,00.	

Die Parasorbinsäure liefert demnach beim Behandeln mit Natriumamalgam dasselbe Product wie die Sorbinsäure. Eine vorherige moleculare Umlagerung der Parasorbinsäure in Sorbinsäure durch die gebildete Natronlauge war nicht wohl anzunehmen, denn wir hatten absichtlich bei diesem Versuche recht viel Wasser angewandt, und Hofmann giebt an, dafs diese Umwandlung selbst beim Kochen der alkalischen Lösung nicht stattfinde, dafs vielmehr Erwärmen der öligen Säure mit festem Kalihydrat dazu erforderlich sei. Viel wahrscheinlicher schien es uns zu sein, dafs die Parasorbinsäure schon Sorbinsäure enthalte und möglicher Weise sogar nichts Anderes als unreine Sorbinsäure sei. In diesem Glauben wurden wir durch eine aufmerksame Lectüre der Abhandlung von

Hofmann noch bestärkt. Der von Hofmann angegebene Siedepunkt der Parasorbinsäure, 221°, stimmt sehr nahe mit dem von uns bei der Sorbinsäure beobachteten überein. Polymerie konnte demnach nicht die Ursache der Verschiedenheit sein. Bei der Destillation der Parasorbinsäure blieb, gerade so wie bei der Sorbinsäure, in der Retorte eine gelbe durchsichtige harzige Materie zurück. Der Hauptunterschied beider Säuren ist nach Hofmann der, dafs die Parasorbinsäure bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, und dafs der Charakter einer Säure bei ihr weniger ausgeprägt sein soll, als bei der Sorbinsäure. „Das Oel", sagt Hofmann (diese Annalen **110**, 131), „löst sich in den fixen Alkalien und in Ammoniak, eben so in Kalk- und Barytwasser; es löst sich ferner in den kohlensauren Alkalien, *ohne indessen die Kohlensäure aus denselben auszutreiben.* Alle diese Lösungen liefern beim Verdampfen harzige Rückstände, an denen jeder Krystallisationsversuch scheitert. Mineralsäuren zersetzen alle diese Verbindungen, mit Ausscheidung des ursprünglichen Vogelbeeröls." Das von Hofmann beschriebene Verhalten gegen kohlensaure Alkalien war uns unverständlich, weil wir nicht im Stande waren, einzusehen, was denn beim Auflösen der Parasorbinsäure darin aus der Kohlensäure werde. Wir haben den Versuch wiederholt und die Sodalösung vorher erwärmt, um die Bildung von saurem kohlensaurem Salz zu verhindern. Unter diesen Umständen fand stürmische Gasentwickelung statt und es bildete sich eine trübe Lösung. Wir haben darauf die Parasorbinsäure in einem Destillationsapparat mit Wasser und kohlensaurem Baryum gekocht. Es entwickelte sich viel Kohlensäure, ein harziger Körper blieb ungelöst, und als die neutral reagirende Flüssigkeit destillirt wurde, ging mit den Wasserdämpfen ein indifferentes, nicht saures farbloses Oel über, welches den eigenthümlichen widerwärtigen Geruch der Parasorbinsäure in hohem Grade besafs. Die von dem harzigen Körper und

dem überschüssigen kohlensauren Baryum abfiltrirte Lösung wurde eingedampft und kalt mit Salzsäure versetzt. Dadurch schied sich eine feste krystallinische Säure ab, welche nach dem Abpressen und einmaligen Umkrystallisiren aus Wasser alle Eigenschaften der reinen Sorbinsäure besafs. Dieser Versuch, dessen Resultat indefs nicht ganz im Einklang mit den Angaben von Hofmann steht, machte es uns zur Gewifsheit, dafs unsere käufliche Parasorbinsäure keine besondere Säure, sondern nur Sorbinsäure war, deren physikalische Eigenschaften durch beigemengte fremde Körper verdeckt wurden. Die Annahme, dafs beim Behandeln der Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryum eine moleculare Umlagerung der Atome stattgefunden habe, erscheint uns unmöglich. Ob bei der von Hofmann untersuchten Parasorbinsäure dasselbe, wie bei unserer käuflichen der Fall war, können wir natürlich nicht behaupten; aber wir möchten doch bemerken, dafs die von Hofmann angewandten Methoden, um die Parasorbinsäure in Sorbinsäure zu verwandeln, nämlich Erhitzen mit festem Kalihydrat, längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure, längeres Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, wohl geeignet erscheinen, um, wenn die Parasorbinsäure nur verunreinigte Sorbinsäure war, diese fremden Beimengungen zu zerstören oder zu verflüchtigen.

Tübingen, den 2. Januar 1872.

Beiträge zur Kenntnifs der Benzyläther;

von *Friedrich Sintenis.*

(Eingelaufen den 13. Januar 1872.)

Zu den verhältnifsmäfsig wenig studirten Körpergruppen gehören die Aetherarten der aromatischen Alkohole. Ueber das Verhalten derselben gegen Chlor oder andere gewöhnlich substituirend wirkende Substanzen liegen meines Wissens keine Versuche vor. Eine Untersuchung in dieser Richtung versprach einigermafsen interessante Resultate, da beispielsweise im Benzylmethyläther $C_6H_5CH_2OCH_3$ das Haloïd entweder in das einatomige Alkoholradical CH_3 oder in das Radical des Benzylalkohols C_7H_7 eintreten und im letzteren Fall den Wasserstoff des aromatischen Kerns oder den der Seitenkette CH_2 ersetzen konnte. Mit den Anisolen, von denen bekanntlich Substitutionsproducte dargestellt sind, können diese Aether kaum verglichen werden. Denn bei den Anisolen steht der das einatomige Alkoholradical tragende Sauerstoff mit dem Benzolkern in unmittelbarer Bindung, z. B. $C_6H_5OCH_3$, bei den eigentlichen aromatischen Aethern ist dagegen der Benzolrest durch ein kohlenstoffhaltiges Zwischenglied mit dem Sauerstoff verbunden. Ueber das Verhalten der Benzyläther gegen Chlor und ähnliche Körper läfst sich durchaus nichts Sicheres vorhersehen. Nur der Versuch konnte entscheiden, welche der drei Kohlenstoffgruppen zuerst angegriffen werden würde. Die bei den Homologen des Benzols gemachten Erfahrungen, der Umstand nämlich, dafs die Substitution bald im Kern, bald in der Seitenkette stattfindet, je nachdem sie in der Kälte oder bei Anwesenheit von Jod oder in der Siedehitze mit Chlor oder Brom behandelt werden, liefs höchstens vermuthen, dafs auch die aromatischen

Aether, je nach den Versuchsbedingungen, von den Haloïden in verschiedener Weise angegriffen werden würden.

Zu meinen Untersuchungen benutzte ich den Benzylmethyläther $C_6H_5CH_2OCH_3$, und den Benzyläthyläther $C_6H_5CH_2OC_2H_5$, welche ein analoges Verhalten erwarten liefsen, da beide einatomige alkoholische Reste an demselben Ort der Seitenkette enthalten. Ich stellte weiter einige Versuche an mit dem Chlorbenzyläthyläther $C_6H_4ClCH_2OC_2H_5$, der wegen seines Chlorgehalts im aromatischen Kern sich von den erstgenannten Aethern unterscheiden konnte. Ich zog endlich den Benzylphenyläther $C_6H_5CH_2OC_6H_5$ in den Kreis der Untersuchung, weil seine Constitution besonders interessante Resultate erwarten liefs, da er von der einen Seite als Derivat des Anisols, in welchem ein Wasserstoff des Methyls durch C_6H_5 vertreten ist, von der anderen Seite als Abkömmling des Benzylalkohols aufgefafst werden kann.

Aus einer Reihe von Beobachtungen ergab sich, dafs alle Benzyläther bei directer Einwirkung weder Chlor-, noch Brom-, noch Nitroproducte zu bilden im Stande sind, sondern in eigenthümlicher Weise zersetzt werden, und es gelang erst durch Herstellung ganz eigenthümlicher Bedingungen, aus dem Benzylphenyläther einige Substitutionsproducte darzustellen.

Benzyläthyläther.

Der Benzyläthyläther wurde nach Cannizzaro durch Erhitzen von Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$ mit alkoholischem Kali dargestellt. Es gelang mir jedoch nicht, den Aether vollkommen chlorfrei darzustellen, trotzdem ich ihn oftmals der fractionirten Destillation unterwarf und mehrere Tage mit Natriumamalgam behandelte. Selbst nach dem Erhitzen von alkoholischem Kali mit Benzylchlorid, dessen Siedepunkt constant bei 176° lag, enthielt der entstandene Aether noch Spuren von Chlor, von denen er nicht befreit werden konnte,

was darauf schliefsen liefs, dafs kleine Mengen Mono- resp. Bichlortoluol das Benzylchlorid verunreinigten.

Einwirkung von Chlor in der Kälte. — Der durch Kältegemisch abgekühlte Aether wurde etwa drei Stunden mit gut getrocknetem Chlorgas behandelt. Dafs eine Reaction stattfand, wurde an dem Auftreten von Salzsäure erkannt, aber dieselbe verlief nicht in der erwarteten Weise. Bei der fractionirten Destillation der mit Chlor behandelten Flüssigkeit entwich Anfangs Chloräthyl, welches an seinen Eigenschaften erkannt wurde, dann stieg der Siedepunkt rasch auf 178 bis 180°, bei welcher Temperatur fast alles überging. Das Destillat war wasserhell und besafs den Geruch des Bittermandelöls C_6H_5COH. Es oxydirte sich schnell an der Luft zu Benzoësäure, welche an der leichten Sublimirbarkeit, der Krystallform und dem bei 121° gefundenen Schmelzpunkt erkannt wurde. Mit sauren schwefligsauren Alkalien gab es die den Aldehyden eigenthümliche Doppelverbindung. Durch Ueberführen in dieselbe und Zersetzen durch kohlensaures Natron wurde das Oel gereinigt, mit Wasserdämpfen destillirt, getrocknet und fractionirt. Der bei 179° gefundene Siedepunkt sowie die Analyse zeigten, dafs Bittermandelöl entstanden war.

0,1808 Grm. gaben 0,5246 CO_2 = 79,13 pC. C, und 0,099 H_2O = 6,08 pC. H.

	Berechnet	Gefunden
C	79,24	79,13
H	5,66	6,08.

Die Zersetzung kann demnach durch die Formel ausgedrückt werden:

$$C_6H_5CH_2OC_2H_5 + Cl_2 = C_6H_5COH + C_2H_5Cl + HCl.$$

Diese Reaction war also in ganz anderer Weise vor sich gegangen, als nach den bei Einwirkung von Chlor auf aromatische Substanzen erhaltenen Erfahrungen vorausgesetzt werden durfte. Man hätte erwarten sollen, dafs der mit dem Kern verbundene Wasserstoff durch Chlor vertreten werden

würde; dafs diefs hier nicht der Fall gewesen war, bewies die Bildung von Bittermandelöl, welches nur dann entstehen konnte, wenn ein Wasserstoff der Seitenkette CH_3 durch Chlor weggenommen wurde.

Einwirkung von Chlor in der Siedehitze. — Obgleich nach den vorher gemachten Erfahrungen nicht wohl Substitutionsproducte erwartet werden durften, so war es doch immerhin möglich, dafs eine andere Reaction stattfinden konnte. Die Einwirkung des Chlors verlief in ähnlicher Weise, nur wurde das Aethylchlorid nicht von der Flüssigkeit zurückgehalten, sondern entwich mit den salzsauren Dämpfen. Das zurückbleibende flüssige Zersetzungsproduct wurde fractionirt und der Siedepunkt desselben bei 195 bis 200° gefunden. Der Geruch des Bittermandelöls war nicht zu erkennen, auch entstand durch saures schwefligsaures Natron nicht die den Aldehyden eigenthümliche Doppelverbindung. Vielmehr wiesen der vorherrschende unangenehme Geruch, sowie mehrere charakteristische Reactionen darauf hin, dafs sich Chlorbenzoyl C_6H_5COCl gebildet hatte. Mit Wasser erhitzt löst sich nämlich die Substanz und beim Erkalten krystallisirt Benzoësäure, welche an ihren Eigenschaften erkannt wurde. Mit Ammoniakflüssigkeit geschüttelt entstand daraus ein weifser krystallinischer Körper, welcher in Zusammensetzung und Eigenschaften mit Benzamid $C_6H_5CONH_2$ völlig identisch war. Das Benzamid schmilzt übrigens nicht bei 115°, sondern bei 125°, was auch von Friedburg vor einiger Zeit beobachtet wurde *).

Da das Bittermandelöl, wie bekannt, bei Einwirkung von Chlor, besonders nach Zuführung von Wärme, sich leicht in Chlorbenzoyl verwandelt, so war es erklärlich, dafs dieser Körper auch hier aus dem entstandenen Bittermandelöl sich

*) Diese Annalen **150**, 27.

leicht bilden konnte. Indem ein Molecul Chlor den Benzyläthyläther unter Bildung von Salzsäure und Chloräthyl zersetzt, veranlafst ein zweites Molecul Chlor die Bildung von Chlorbenzoyl.

$$C_6H_5CH_2OC_2H_5 + Cl_2 = C_6H_5COH + C_2H_5Cl + HCl$$
$$C_6H_5COH + Cl_2 = C_6H_5COCl + HCl.$$

Einwirkung von Chlor in der Kälte bei Anwesenheit von Jod. — Es war nicht unmöglich, dafs sich unter diesen Bedingungen ein Substitutionsproduct des Benzyläthyläthers bilden konnte, jedoch konnte der Aether auch den erhaltenen Erfahrungen gemäfs als Zersetzungsproducte Chloräthyl und gechlortes Bittermandelöl C_6H_4ClCOH unter Entweichen von Salzsäure liefern.

Als nach der Einwirkung von Chlor, wobei Salzsäure frei wurde, die rückständige Flüssigkeit fractionirt wurde, konnte Chloräthyl nicht nachgewiesen werden, dagegen wurde eine bei 79° siedende Flüssigkeit erhalten, welche als Jodäthyl erkannt wurde. Die Hauptmenge der Flüssigkeit hatte aber nach öfterer Wiederholung der Destillation den Siedepunkt zwischen 195 und 205°. Einige Versuche ergaben, dafs eine aldehydartige Substanz sich gebildet hatte. An der Luft fand aufserordentlich schnelle Oxydation statt; der entstandene weifse Körper war sublimirbar, in kohlensaurem Natron löslich und durch Salzsäure wieder fällbar. Der Schmelzpunkt lag über 230°. Mit saurem schwefligsaurem Natron geschüttelt bildete sich nach schwachem Erwärmen eine Doppelverbindung. Durch Ueberführen in dieselbe und nachheriges Zersetzen durch kohlensaures Natron wurde die Substanz zu reinigen gesucht. Ein constanter Siedepunkt konnte nicht beobachtet werden, er schien etwas über 200° zu liegen. Da auf diesem Wege ein analysirbarer Körper nicht zu erhalten war, so wurde durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure die dem Aldehyd entsprechende Säure darge-

stellt, durch Destillation mit Wasser die vorhandene Benzoësäure entfernt und durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser die zurückbleibende Masse gereinigt. Dieselbe sublimirte leicht, ihr Schmelzpunkt lag über 230°. Ausgeführte Analysen ergaben zu wenig Kohlenstoff und zu viel Chlor, was zu der Annahme berechtigt, dafs sich ein Gemisch von Parachlorbenzoësäure und Bichlorbenzoësäure gebildet hatte. Wegen der zu schwierigen Trennung dieser Säuren mufste bei dem nur in kleiner Menge zu Gebote stehenden Material auf eine genaue Analyse Verzicht geleistet werden. Aus den gemachten Beobachtungen geht jedoch so viel hervor, dafs in der That, wie vorausgesetzt war, im Kern des Zersetzungsproductes Substitution stattgefunden hatte. Dafs hier Jodäthyl entstanden war, während Chloräthyl nicht nachgewiesen werden konnte, machte den chemischen Vorgang bedeutend complicirter. Vielleicht fand zu gleicher Zeit Substitution im Kern durch Chlor, in der Seitenkette durch Jod statt, worauf durch irgend welchen Einflufs das Molecul sich spaltete :

$$C_6H_5CH_2OC_2H_5 + Cl_2 + J_2 = C_6H_4ClCOH + C_2H_5J + HCl + HJ.$$

Benzylmethyläther.

Der Benzylmethyläther wurde in entsprechender Weise wie der Benzyläthyläther durch Erwärmen von Benzylchlorid mit Methylalkohol und Kali erhalten. Er stellt eine angenehm riechende Flüssigkeit von 167 bis 168° Siedepunkt dar. Da auch aus diesem das Chlor nicht völlig zu entfernen war, so wurde die Analyse als zwecklos aufgegeben.

Bei der Behandlung desselben mit trockenem Chlor in der Kälte entstanden die nach den bei dem Benzyläthyläther gemachten Beobachtungen zu erwartenden Zersetzungsproducte : Bittermandelöl, Chlormethyl und Salzsäure. Das Chlormethyl wurde auch hier erst nach schwachem Erwärmen der Flüssigkeit erhalten; es wurde an seinem Geruch, seiner Flamme,

sowie an seiner Eigenschaft, über Quecksilber aufgefangen mit wenigen Tropfen Wasser im Kältegemisch zu einer weifsen krystallinischen Masse zu erstarren, nachgewiesen. Das Bittermandelöl war schon am Geruch zu erkennen; der bei 179° liegende Siedepunkt, die Oxydation zu Benzoësäure und die Bildung der Aldehyd-Doppelverbindung nach dem Schütteln mit saurem schwefligsaurem Natron waren hinlänglich beweisend.

Nach diesen Beobachtungen schien eine weitere Untersuchung dieses Aethers unnöthig.

Chlorbenzyläther.

Die Untersuchung des Chlorbenzyläthyläthers in der angegebenen Richtung konnte noch einiges Interesse bieten, da die Gegenwart des Chlors möglicherweise eine andere Zersetzung herbeiführen konnte. Ich stellte diesen Aether dar durch Erwärmen von Chlorbenzylchlorid $C_6H_4ClCH_2Cl$ (Siedepunkt 214 bis 216°) mit alkoholischem Kali. Der Siedepunkt lag bei 215 bis 218°. Bei der Behandlung desselben mit Chlor in der Kälte entstand Salzsäure, Chloräthyl und eine über 200° siedende Flüssigkeit, welche die Eigenschaften der Aldehyde besafs. Sie wurde deshalb durch Ueberführen in die Aldehyd-Doppelverbindung und Zersetzen durch kohlensaures Natron gereinigt und der Destillation unterworfen. Es wurde ein constanter Siedepunkt bei 210 bis 213° gefunden. Die Flüssigkeit oxydirte sich mit grofser Schnelligkeit an der Luft. Mehrere Analysen ergaben für die Formel C_6H_4ClCOH zu viel Chlor und zu wenig Kohlenstoff; es war daher zu vermuthen, dafs auch hier ein Gemisch von Monochlor- und Bichlorderivat erhalten war. Da sich durch Oxydation des Aldehyds wesentlich Parachlorbenzoësäure bildet (Schmelzpunkt über 230°), so konnte das gechlorte Bittermandelöl von dem oben erwähnten nicht verschieden sein.

Auch in seinem Verhalten gegen Chlor in der Siedehitze erwies sich der Chlorbenzyläthyläther dem Benzyläthyläther ganz analog. Es verflüchtigte sich Chloräthyl und der der fractionirten Destillation unterworfene Rückstand wurde als eine bei 205 bis 212° siedende Flüssigkeit erhalten, welche hauptsächlich aus Chlorbenzoylchlorid $C_6H_4ClCOCl$ bestand. Diefs ging daraus hervor, dafs die Flüssigkeit bei dem Zutritt feuchter Luft aufserordentlich schnell in eine weifse krystallinische Masse sich verwandelte, die mit Parachlorbenzoesäure identisch war. Sie liefs sich aus heifsem Wasser umkrystallisiren, sublimirte und besafs den Schmelzpunkt bei 233°.

Versuche mit Brom und Salpetersäure. — Da das Brom bei Einwirkung auf die besprochenen Benzyläther sich vermuthlich dem Chlor analog verhalten und jedenfalls eben so wenig unter den eingehaltenen Bedingungen Substitutionsproducte bilden würde, so bot es wenig Interesse, diefs durch den Versuch zu constatiren.

Nicht unmöglich war es dagegen, dafs jene Aether sich nitriren lassen würden. Um diefs zu entscheiden, wurden der Benzylmethyl- und Benzyläthyläther mit concentrirter Salpetersäure behandelt. Es zeigte sich jedoch, dafs dieselben gleichfalls sich spalteten. Die in beiden Fällen entstandene ölige Substanz besafs die Eigenschaften des Bittermandelöls; sie siedete bei 178 bis 180°.

Aus den mitgetheilten Beobachtungen geht hervor, dafs die Benzyläther, in deren Seitenkette sich ein Rest aus der Reihe der einatomigen Alkohole befindet, wenig Beständigkeit gegen Haloïde oder Salpetersäure zeigen. Stets zerfiel das Molecul so, dafs ein Atom Chlor mit dem Rest CH_3 oder C_2H_5 zu Chlorid sich vereinigte, dafs Salzsäure entwich, und einfacher zusammengesetzte aromatische Verbindungen, sei es

Bittermandelöl oder Benzoylchlorid oder gechlorte Derivate derselben, entstanden.

Benzylphenyläther.

Von besonderer Wichtigkeit schien die Untersuchung des Benzylphenyläthers, $C_6H_5CH_2OC_6H_5$, in seinem Verhalten gegen Chlor und Brom zu sein, da man bei der Constitution desselben erwarten durfte, dafs er leichter als die abgehandelten Benzyläther Substitutionsproducte bilden würde. Der Benzylphenyläther ist bereits von Lauth und Grimaux *) dargestellt worden, sie haben ihn jedoch nicht in reinem Zustande in Händen gehabt. Bei der Darstellung bin ich diesen Chemikern gefolgt und habe Phenolkalium in alkoholischer Lösung längere Zeit mit Benzylchlorid erhitzt, bei der Reinigung jedoch ein anderes Verfahren eingeschlagen, indem ich nach dem Abdestilliren des Alkohols den Aether durch Einleiten von Wasserdampf von dem gröfsten Theil des überschüssigen Benzylchlorids, Phenols und entstandenen Benzyläthyläthers befreite. Der Rückstand wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, in der Wärme mit Chlorcalcium getrocknet und durch Fractioniren gereinigt. Der Aether zersetzt sich nämlich nicht bei der Destillation, wie Lauth und Grimaux angeben, sondern kocht, ohne sich zu verändern. Der gröfste Theil des Rohproductes ging zwischen 280 und 290° über und erstarrte vollständig in der Vorlage; durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol wurde er gereinigt und so der Benzylphenyläther in weifsen Krystallen von 38 bis 39° Schmelzpunkt und 286 bis 287° Siedepunkt (uncorrigirt) erhalten. Der Aether ist dem Einflufs der Luft nicht unterworfen, seine Dämpfe haben einen angenehmen Geruch.

---

*) Diese Annalen **142**, 81.

1) 0,2066 Grm. gaben 0,6352 CO_2 = 83,84 pC. C, und 0,1244 H_2O = 6,68 pC. H.

2) 0,2867 Grm. gaben 0,8829 CO_2 = 83,99 pC. C, und 0,1726 H_2O = 6,66 pC. H.

3) Nach nochmaligem Umkrystallisiren gaben 0,2574 Grm. 0,8005 CO_2 = 84,81 pC. C, und 0,1575 H_2O = 6,79 pC. H.

		Gefunden		
	Berechnet	1.	2.	3.
C	84,78	83,84	83,99	84,81
H	6,52	6,68	6,66	6,79.

Einwirkung von Chlor in der Kälte. — Nachdem schon bei Beginn der Operation das Auftreten von Salzsäure beobachtet worden war, wurde einige Stunden ein ziemlich starker Chlorstrom unterhalten. Die Anfangs feste Substanz wurde allmälig flüssig und dunkel gefärbt. Es entstand so ein schweres Oel, welches durch Destillation in eine bei 180 bis 220° siedende Flüssigkeit und einen bei 250° siedenden, bald erstarrenden Körper getheilt wurde. Letzterer hatte den Geruch und die Eigenschaften des Trichlorphenols $C_6H_2Cl_3OH$. Er löste sich in kohlensaurem Natron und war durch Salzsäure wieder fällbar. Er liefs sich mit Wasserdämpfen destilliren und krystallisirte aus Alkohol. Sein Schmelzpunkt lag bei 57 bis 58° (übereinstimmend mit Piria, abweichend von Anderen), die Analyse endlich ergab die Zusammensetzung des Trichlorphenols.

1) 0,3197 Grm. gaben 0,6974 AgCl = 53,70 Cl.

2) 0,1473 Grm. gaben 0,1979 CO_2 = 36,64 pC. C, und 0,0252 H_2O = 1,90 pC. H.

		Gefunden	
	Berechnet	1.	2.
C	36,45	—	36,64
H	1,51	—	1,90
Cl	53,90	53,70	—

Aus der bei 180 bis 220° siedenden Flüssigkeit wurde durch Schütteln mit kohlensaurem Natron alles Trichlorphenol entfernt, etwa vorhandenes Bichlorphenol in Natronlauge ge-

löst und das zurückbleibende Oel getrocknet und fractionirt. Der Siedepunkt lag bei 175 bis 177°. Der Geruch des Benzylchlorids war nicht zu verkennen; dafs sich dieses in der That gebildet hatte, wurde durch die Analyse entschieden.

0,2060 Grm. gaben 0,5015 CO_2 = 66,36 pC. C, und 0,1063 H_2O = 5,73 pC. H.

	Berechnet	Gefunden
C	66,4	66,36
H	5,53	5,73.

In Natronlauge hatte sich nur eine sehr kleine Menge einer öligen Flüssigkeit gelöst, die durch Salzsäure abgeschieden und durch Destillation mit Wasserdämpfen einigermafsen gereinigt wurde. Sie hatte den Geruch eines einfacher gechlorten Phenols, doch konnte nicht einmal die für eine Analyse hinreichende Menge erhalten werden.

Somit sind die Zersetzungsproducte des Benzylphenyläthers in diesem Fall Trichlorphenol und Benzylchlorid :

$$C_6H_5CH_2OC_6H_5 + 3\,Cl_2 = C_6H_5CH_2Cl + C_6H_2Cl_3OH + 2\,HCl.$$

Das Molecul spaltet sich demnach unter Aufnahme von Chlor in ganz anderer Weise, als bei dem Benzyläthyläther u. s. w. beobachtet worden war. Daher war nun die Frage zu beantworten, ob schon *ein* Molecul des Haloïds den Aether zersetzen würde. Da es zu schwierig ist, mit gewogenen Mengen Chlor zu arbeiten, so wurde Brom zu den weiteren Versuchen vorgezogen.

Einwirkung von Brom in der Kälte. — Es war zwar anzunehmen, dafs sich das Brom dem Chlor analog verhalten würde, doch schien es hier geboten, dieſs zu constatiren. Deshalb behandelte ich ein Molecul des Aethers mit drei Moleculen Brom. Die Entwickelung des Bromgases bewirkte ich durch einen Luftstrom und beschleunigte dieselbe ab und zu durch schwaches Erwärmen. Bromwasserstoff trat schon am Anfang der Operation auf, überschüssiges Brom wurde

erst am Ende derselben beobachtet. Das entstandene Product war eine Flüssigkeit, die den bisherigen Beobachtungen nach hauptsächlich aus Tribromphenol $C_6H_2Br_3OH$ und Benzylbromid $C_6H_5CH_2Br$ bestehen mufste. Nachdem durch einen vorläufigen Versuch die theilweise Löslichkeit der Substanz in kohlensaurem Natron, woraus durch Salzsäure ein weifser fester Körper fällbar, festgestellt war, wurde die ganze Menge derselben so lange mit kohlensaurem Natron behandelt, bis in dem Filtrat durch Salzsäure kein Niederschlag mehr entstand.

In dem zurückbleibenden Oel war durch Natronlauge nichts mehr löslich; dasselbe wurde gereinigt und siedete bei 195 bis 200°. Seine Eigenschaft, die Augen in der furchtbarsten Weise zu Thränen zu reizen, liefs in ihm das Benzylbromid erkennen.

Die Lösung in kohlensaurem Natron wurde mit Salzsäure behandelt, der ausgefällte weifse Körper abfiltrirt, ausgewaschen, ausgepreſst und aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt. Es entstanden lange Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 95° lag. Alle diese Eigenschaften, sowie die Analyse wiesen auf Tribromphenol $C_6H_2Br_3OH$ hin.

1) 0,4428 Grm. gaben 0,3511 CO_2 = 21,62 pC. C, und 0,0386 H_2O = 0,96 pC. H.

2) 0,171 Grm. gaben 0,2917 AgBr = 72,51 pC. Br.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.
C	21,75	21,62	—
H	0,96	0,96	—
Br	72,50	—	72,51.

Die Zersetzung war demnach in der schon bei Einwirkung von Chlor beobachteten Weise vor sich gegangen; dieselbe trat gleichfalls ein nach Behandlung eines Moleculs Aether mit einem Molecul Brom. Es wurde in derselben Weise wie vorher verfahren. Nach Beendigung der Operation wurde das Tribromphenol, das nur in sehr geringer Menge entstanden

war, durch Lösen in kohlensaurem Natron entfernt, der Rückstand mit Natronlauge behandelt und aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure ein Oel gefällt, welches den äufserst unangenehmen Geruch des Monobromphenols besafs. Auf die vollständige Reinigung desselben konnte Verzicht geleistet werden, da es hauptsächlich darauf ankam, festzustellen, ob auch in diesem Fall die Zersetzung des Aethers analog den früheren Reactionen eintreten würde. Dafs diefs in der That geschehen war, konnte nicht mehr zweifelhaft sein, da auch hier Benzylbromid nachgewiesen wurde.

In alkoholischer Lösung oder in Wasser suspendirt, wird der Aether gleichfalls zerlegt.

Auch gegen Jod zeigte derselbe keine Beständigkeit; ein qualitativer Versuch ergab, dafs Jodphenol sich gebildet hatte.

Es geht somit aus dem Gesagten hervor, dafs bei directer Einwirkung von Chlor, Brom, Jod auf die Aether des Benzylalkohols stets eine Spaltung derselben eintritt. Dieselbe ist insofern interessant, als sowohl bei den Benzyläthern, welche in der Seitenkette nur Reste einatomiger Alkohole enthalten, als auch bei dem Benzylphenyläther der Sauerstoff stets mit dem aromatischen Rest in Bindung bleibt, und zwar mit beiden Verwandtschaftseinheiten durch Vermittelung des Kohlenstoffs der Seitenkette in den Zersetzungsproducten des Benzyläthyläthers und der ihm analog zusammengesetzten Aether, mit *einer* Verwandtschaftseinheit in denen des Benzylphenyläthers. Es scheint daher der aromatische Rest eine gröfsere Anziehungskraft auf den Sauerstoff auszuüben, als die Reste einatomiger gesättigter Alkohole. Eine Aehnlichkeit des Verhaltens zeigt sich auch darin, dafs stets das eine der Zersetzungsproducte das Chlorid eines Alkohols ist, dort das eines Alkohols aus der Reihe der Fettkörper, hier das des Benzylalkohols.

In welcher Weise das Haloïd im ersten Moment auf die Benzyläther mit alkoholischen Resten in der Seitenkette einwirkt, läfst sich aus den entstandenen Zersetzungsproducten nicht ersehen; nur so viel ist gewifs, dafs es in einem der beiden Theile der Seitenkette an Stelle von Wasserstoff eintritt, worauf das Molecul zerfällt. Dafs dagegen die entstandene Haloïdsäure die Spaltung der gebildeten Substitutionsproducte des Benzylphenyläthers verursacht, kann mit einiger Wahrscheinlichkeit aus der Natur seiner Zersetzungsproducte geschlossen werden.

Wie bekannt, werden die Anisole in der Weise durch Jodwasserstoff zersetzt, dafs Jod sich mit dem alkoholischen Rest aus der Reihe der Fettkörper verbindet und Phenol entsteht, z. B.

$$C_6H_5OCH_3 + JH = C_6H_5OH + CH_3J.$$

Diese Zersetzung findet auch, wie von Gräbe nachgewiesen ist, durch concentrirte Salzsäure bei hoher Temperatur statt.

In ähnlicher Weise konnten auch auf den Benzylphenyläther die Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure zersetzend wirken. Es ist anzunehmen, dafs bei Einwirkung von einem Molecul Chlor oder Brom ein Atom derselben in den unmittelbar mit dem Sauerstoff zusammenhängenden aromatischen Rest an Stelle eines Wasserstoffs tritt und sofort die entstehende Haloïdsäure das gebildete Product spaltet:

$$C_6H_5CH_2OC_6H_5 + Cl_2 = C_6H_5CH_2OC_6H_4Cl + HCl$$
$$C_6H_5CH_2OC_6H_4Cl + HCl = C_6H_4ClOH + C_6H_5CH_2Cl.$$

Das Monochlorphenol wird dann durch Chlor weiter substituirt.

In der That ergaben die zum Beweise dieser Annahme angestellten Versuche Resultate, welche nicht mehr daran zweifeln liefsen, dafs sich die Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure, was bisher noch nicht beobachtet wurde, in diesem Fall der Jodwasserstoffsäure analog verhalten. Durch

concentrirte wässerige Salzsäure wird z. B. der Benzylphenyläther schon bei 100° in Phenol und Benzylchlorid zerlegt.

Substitutionsproducte des Benzylphenyläthers.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche zeigen, dafs die Aether des Benzylalkohols durch Wasserstoffsäure mit Leichtigkeit verseift werden. Es erklärt sich jetzt, dafs bei directer Einwirkung von Chlor oder Brom auf diese Aether keine Substitutionsproducte erzeugt werden. Denn jede Substitution, gleichgültig wo sie erfolgt, mufs die Bildung einer Wasserstoffsäure zur Folge haben, die dann sofort verseifend einwirkt.

Man weifs nun, dafs bei directer Einwirkung von Jod auf organische Substanzen nur dann Jodsubstitutionsproducte erhalten werden, wenn die gebildete Jodwasserstoffsäure eliminirt wird, z. B. wenn Jod und Jodsäure angewandt werden, oder wenn Jod bei Anwesenheit von frisch gefälltem Quecksilberoxyd *) einwirkt.

Diefs veranlafste mich auch, bei den Versuchen, die mich beschäftigten, die schädliche Wirkung der entstehenden Wasserstoffsäure durch Zusatz von Quecksilberoxyd aufzuheben.

Ich begann die in dieser Richtung angestellten Versuche, um mit gewogenen Mengen arbeiten zu können, mit dem Brom.

Einwirkung von einem Molecul Brom auf ein Molecul Benzylphenyläther bei Anwesenheit von Quecksilberoxyd. — Der Aether (10 Grm.) wurde in einem Kolben in heifsem Alkohol gelöst, Quecksilberoxyd in einigem Ueberschufs in der Lösung suspendirt und Brom (9 Grm.) unter fortwährendem Umschütteln des Kolbens tropfenweise hinzugefügt. Das Eintreten der Reaction war an dem Freiwerden von Wärme

*) Hlasiwetz und Weselsky, Berichte d. deutsch. chem. Ges., **2**, 522.

ersichtlich. Von der alkoholischen Flüssigkeit trennte sich bald eine ölige Schicht, welche von derselben abfiltrirt wurde. Durch Auswaschen mit heifsem Wasser wurde noch vorhandenes Quecksilberbromid vollständig entfernt und das Oel durch Lösen in Aether von dem Quecksilberoxyd befreit. Aus dem alkoholischen Filtrat wurde der Alkohol fast ganz abdestillirt und der Rückstand mit Wasser ausgefällt. Doch wurden nur geringe Mengen des Substitutionsproductes daraus erhalten, welche aufserdem nur schwer von dem Quecksilberbromid gereinigt werden konnten. Das in Aether gelöste Oel erstarrte nach dem Verdunsten des Aethers fast ganz zu einer festen Masse, die durch Auspressen möglichst gereinigt und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Es entstanden lange nadelförmige, wohl ausgebildete Krystalle von weifser Farbe. Sie sind in Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in heifsem Alkohol und in Aether, weniger löslich in kaltem Alkohol. Natronlauge und kohlensaures Natron lassen sie unverändert. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 59 bis 59,5°. Die Analysen ergaben, dafs ihnen die Formel $C_{13}H_{11}OBr$ zukommt.

1) 0,2025 Grm. gaben 0,1431 AgBr = 30,06 pC. Br.
2) 0,1501 Grm. gaben 0,1059 AgBr = 30,02 pC. Br.
3) 0,1657 Grm. gaben 0,3581 CO_2 = 58,93 pC. C, und 0,0642 H_2O = 4,30 pC. H.
4) 0,1379 Grm. gaben 0,2977 CO_2 = 58,87 pC. C, und 0,0539 H_2O = 4,34 pC. H.

		Gefunden			
	Berechnet	1.	2.	3.	4.
C	59,31	—	—	58,93	58,87
H	4,18	—	—	4,30	4,34
Br	30,41	30,06	30,02	—	—

Behandelt man dagegen den Benzylphenyläther in Wasser suspendirt bei Anwesenheit von Quecksilberoxyd mit Brom, so scheint die Bildung des Substitutionsproductes nicht zu

gelingen, da sogleich nach der Reaction das Benzylbromid sich bemerklich machte, während weder dieser Körper, noch gebromte Phenole bei Anwendung von Alkohol nachgewiesen werden konnten.

Einwirkung von Chlor auf Benzylphenyläther bei Anwesenheit von Quecksilberoxyd. — Das Chlor verhielt sich in der Bildung eines Substitutionsproductes des Aethers dem Brom ganz analog, als es unter denselben Bedingungen auf denselben einwirkte. Die Operation wurde bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt und unterbrochen, als das im Ueberschufs vorhandene Quecksilberoxyd fast vollständig in Quecksilberchlorid verwandelt war. Die heifse alkoholische Lösung wurde von dem zurückgebliebenen Quecksilberoxyd abgegossen. Die nach einiger Zeit aus der Lösung anschiefsenden Krystalle wurden herausgenommen, ausgepreſst und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Sie hatten die Gestalt von langen farblosen Nadeln, ihr Schmelzpunkt lag bei 70 bis 71°. Hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether verhielten sie sich wie das Bromsubstitutionsproduct. Nach der Analyse kommt ihnen die Formel $C_{13}H_{11}OCl$ zu.

1) 0,1481 Grm. gaben 0,1013 AgCl = 16,92 pC. Cl.
2) 0,2289 Grm. gaben 0,1551 AgCl = 16,75 pC. Cl.
3) Nach nochmaligem Umkrystallisiren gaben 0,2234 Grm. 0,1427 AgCl = 15,80 pC. Cl.
4) 0,1858 Grm. gaben 0,4844 CO_2 = 71,09 pC. C, und 0,0916 H_2O = 5,47 pC. H.

		Gefunden			
	Berechnet	1.	2.	3.	4.
C	71,89	—	—	—	71,09
H	5,03	—	—	—	5,33
Cl	16,24	16,92	16,75	15,80	—

Die Structurformel des Chlor- und Bromsubstitutionsproductes des Benzylphenyläthers ergiebt sich aus seinen, bei directer Einwirkung von Chlor und Brom durch den Einflufs

der Haloïdsäuren entstandenen Zersetzungsproducten. Da diese einerseits gechlorte und gebromte Phenole, andererseits Benzylchlorid oder Benzylbromid waren, so mufs angenommen werden, dafs nach Wegnahme der Wasserstoffsäuren durch Quecksilberoxyd die Substitution von Wasserstoff in dem unmittelbar an Sauerstoff gebundenen Phenyl erfolgt ist :

$C_6H_5CH_2OC_6H_4Cl$ $C_6H_5CH_2OC_6H_4Br$.

Diese Körper können demnach entweder als Benzylmonochlor- und Benzylmonobromphenyläther bezeichnet werden, oder man kann sie auch als gechlortes und gebromtes Anisol auffassen, in welchem ein Wasserstoff des Methyls durch Phenyl ersetzt ist.

Fernere Untersuchnngen des Aethers, besonders hinsichtlich seines Verhaltens gegen Salpetersäure und Ammoniak, werden vielleicht darüber Aufschlufs geben, ob er dem Anisol oder dem Benzylalkohol näher steht. Ebenso wird der Versuch lehren, ob die Darstellung weiterer Substitutionsproducte des Benzylphenyläthers, deren Existenzfähigkeit kaum zu bezweifeln ist, möglich ist. Endlich wird nachzuweisen sein, ob der Benzylmethyl-, der Benzylbutyläther u. s. w., wenn sie bei Anwesenheit von Quecksilberoxyd mit Chlor oder Brom behandelt werden, Substitutionsproducte bilden können.

Bonn, im December 1871.

Ueber Benzoylderivate des Hydroxylamins; von *W. Lossen.*

(Eingelaufen den 14. Januar 1872.)

Im Hydroxylamin lassen sich leicht ein-, zwei und drei Wasserstoffatome durch Benzoyl ersetzen; von den entstehenden Producten ist nur das *Tribenzhydroxylamin* ein indifferenter Körper, *Benzhydroxylamin* und *Dibenzhydroxylamin* dagegen sind Säuren. Dieselben sind daher im Nachstehenden *Benzhydroxamsäure* und *Dibenzhydroxamsäure* genannt, analog der ihnen entsprechenden Oxalylverbindung, der von H. Lossen *) beschriebenen Oxalohydroxamsäure. Einige vorläufige Beobachtungen über die Dibenzhydroxamsäure (Dibenzhydroxylamin) hat K. A. Heintz **) mitgetheilt. Zweifelhaft erscheint es, ob die von Fremy Sulfazidinsäure, von Claus ***) Sulfhydroxylaminsäure genannte Säure ein Hydroxylaminderivat ist; wäre sie ein solches, so sollte man erwarten, dafs sie durch Einwirkung von Säuren in Schwefelsäure und Hydroxylamin zerlegt werde, welch letzteres auch in stark salz- oder schwefelsaurer Lösung beständig ist.

Darstellung von Benzhydroxamsäure und Dibenzhydroxamsäure.

K. A. Heintz (a. a. O.) erhielt die Dibenzhydroxamsäure durch Erhitzen von trockenem salzsaurem Hydroxylamin mit Chlorbenzoyl; die Einwirkung erfolgt schwierig, die Ausbeute ist gering. Ohne besseren Erfolg war das Erhitzen von Hydroxylaminsalz mit einer Lösung von Chlorbenzoyl in einem bei 110 bis 120° siedenden Kohlenwasserstoff; neben

*) Diese Annalen **150**, 314.
**) Zeitschrift für Chemie 1869, 733.
***) Diese Annalen **158**, 85.

verhältnifsmäfsig sparsamen Quantitäten von Dibenzhydroxamsäure und Tribenzhydroxylamin entstehen Neben- oder Umsetzungsproducte, und schliefslich findet sich viel vom Stickstoffgehalt des Hydroxylamins in Form von Salmiak wieder. Dagegen wird Chlorbenzoyl bei Einwirkung von freiem, in Wasser gelöstem Hydroxylamin fast vollständig in Benzhydroxamsäure und Dibenzhydroxamsäure verwandelt; das Wasser und selbst in demselben gelöste Soda wirken kaum auf das Chlorbenzoyl ein, so lange freies Hydroxylamin vorhanden ist. Die Darstellung der beiden Säuren geschieht deshalb, indem man Chlorbenzoyl zu einer mit Soda übersättigten wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin giefst. Die Einwirkung erfolgt nach den Gleichungen:

$$NH_3O.HCl + C_7H_5OCl + CO_3Na_2 = \underset{\text{Benzhydroxamsäure}}{NH_2(C_7H_5O)O} + 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

und

$$2(NH_3O.HCl) + 4C_7H_5OCl + 3CO_3Na_2 = \underset{\text{Dibenzhydroxamsäure.}}{2NH(C_7H_5O)_2O} + 6NaCl + 3CO_2 + 3H_2O$$

Die erste Gleichung erfordert auf 1 Gewichtstheil Hydroxylaminsalz 2 Theile Chlorbenzoyl, die letztere auf 1 Theil Hydroxylaminsalz 4 Theile Chlorbenzoyl. Es ist indessen nicht möglich, den Verlauf der Einwirkung so zu leiten, dafs nur Benzhydroxamsäure entsteht; da die immer gleichzeitig entstehende Dibenzhydroxamsäure, wie weiter unten angegeben ist, auch ohne Anwendung von reinem Hydroxylaminsalz leicht darzustellen ist, so ist es andererseits unpraktisch, nur auf Gewinnung von Dibenzhydroxamsäure nach der zweiten Gleichung zu arbeiten. Eine Berechnung der relativen Quantitäten von Hydroxylaminsalz und Chlorbenzoyl kann demnach streng genommen nicht stattfinden; ganz befriedigende Resultate wurden aber erzielt bei Anwendung von 3 Theilen Chlorbenzoyl auf 1 Theil Hydroxylaminsalz. Soda setzt man so viel zu, dafs alles Chlor des Hydroxylaminsalzes und Chlorbenzoyls an Natrium gebunden wird. Man löst das salzsaure

Hydroxylamin in der 8- bis 10fachen Menge Wasser, setzt von vornherein alle Soda zu und giefst dann das Chlorbenzoyl portionenweise ein, indem man kräftig umschüttelt und nach jedem Zusatz wartet, bis der Geruch des Chlorbenzoyls verschwunden ist; erhebliche Erwärmung der Flüssigkeit wird durch Einstellen in kaltes Wasser vermieden. Ein bittermandelölartiger Geruch, welcher bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf trockenes Hydroxylaminsalz wahrnehmbar ist, entwickelt sich bei der Einwirkung in wässeriger Lösung ebenfalls. Nach Beendigung der letzteren findet sich die in Wasser so gut wie unlösliche Dibenzhydroxamsäure nebst einem Theil der Benzhydroxamsäure ausgeschieden; erhebliche Mengen der letzteren bleiben aber auch in der Lösung und sind daraus zu gewinnen, indem man die filtrirte Lösung mit Barytwasser versetzt und das ausgeschiedene benzhydroxamsaure Baryum nach sorgfältigem Auswaschen in mäfsig warmem Wasser vertheilt durch die genau erforderliche Menge Schwefelsäure zerlegt. Das unlösliche Reactionsproduct löst man in kochendem starkem Alkohol; beim Erkalten scheidet sich die weifse Dibenzhydroxamsäure aus, weitere Mengen derselben krystallisiren nach dem Eindampfen der Mutterlauge bei mäfsiger Wärme. Die in Alkohol sehr leicht lösliche Benzhydroxamsäure bleibt nebst allenfalls vorhandener Benzoësäure in den letzten Mutterlaugen, aus welchen man schliefslich durch Wasserzusatz die letzten Reste der Dibenzhydroxamsäure beinahe vollständig ausfällt, während die Benzhydroxamsäure in mäfsig warmem Wasser leicht gelöst bleibt. Die Dibenzhydroxamsäure ist durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol leicht zu reinigen. Die rohe Benzhydroxamsäure zeigt eine mehr oder minder stark rothe Färbung, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser nicht leicht völlig zu entfernen ist. Dagegen erhält man die Säure ziemlich rasch rein, wenn man sie in möglichst wenig warmem

Alkohol auflöst, die beim Erkalten ausgeschiedenen und eben so die beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge sich bildenden Krystalle mit absolutem Aether wascht und dieses Verfahren nöthigenfalls wiederholt. Selbstverständlich entfernt diese Reinigungsmethode auch die etwa vorhandene Benzoësäure, da diese in Aether leicht löslich ist.

Die Ausbeute bei dem beschriebenen Verfahren ergiebt sich aus folgendem Versuch, bei welchem freilich auf 1 Theil Hydroxylaminsalz nur 2 Theile Chlorbenzoyl angewandt waren, in der durch den Versuch nicht bestätigten Erwartung, dafs bei diesem Verhältnifs nur Benzhydroxamsäure entstehen würde. 17 Grm. salzsaures Hydroxylamin wurden in 250 Grm. Wasser gelöst, zu der Lösung 26 Grm. Soda und dann portionenweise 35 Grm. Chlorbenzoyl zugefügt; es wurden 17 Grm. Benzhydroxamsäure und 12 Grm. Dibenzhydroxamsäure erhalten. Zu deren Bildung sind 31½ Grm. Chlorbenzoyl erforderlich und es waren demnach $^9/_{10}$ des angewandten Chlorbenzoyls in Hydroxylaminderivate verwandelt. Wenn das Hydroxylamin, wie es bei diesem Versuch der Fall war, nicht vollständig verbraucht wurde, so ist der Rest nicht verloren; man macht denselben noch nutzbar, indem man die vom benzhydroxamsauren Baryum abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure genau vom Ueberschufs des Baryums befreit, und mit Salzsäure angesäuert eindampft. Es bleibt ein Gemenge von viel Kochsalz und wenig salzsaurem Hydroxylamin; da es umständlich ist daraus reines Hydroxylaminsalz abzuscheiden, so läfst man am besten nur die Hauptmenge des Kochsalzes auskrystallisiren und verarbeitet den Hydroxylamin enthaltenden Rest auf Dibenzhydroxamsäure.

Die grofse Unlöslichkeit der Dibenzhydroxamsäure gestattet es, diesen Körper ohne Anwendung von reinem Hydroxylaminsalz darzustellen. Man braucht nur ein Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure mit Zinn zu reduciren, das

Zinn mit Soda auszufällen und die vom Zinnoxydul abfiltrirte Flüssigkeit mit überschüssiger Soda und dann mit Chlorbenzoyl zu versetzen. 354 Grm. Zinn werden in einem Kolben mit 112 Grm. Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht, 800 CC. Salzsäure von 1,14 spec. Gewicht und 800 CC. Wasser etwa 8 Tage lang unter öfterem Umschütteln stehen gelassen; Anfangs mufs die eintretende Erwärmung gemäfsigt werden durch Einsetzen des Kolbens in kaltes Wasser, welches man später entfernt. Man vereinigt den vom ungelösten Zinn abgegossenen Inhalt mehrerer Kolben, übersättigt mit gepulverter calcinirter Soda, filtrirt ab und setzt Chlorbenzoyl portionenweise zu. Man arbeitet hier mit unbekannten Mengen von Hydroxylamin, jedoch giebt das raschere oder langsamere Verschwinden des Chlorbenzoylgeruchs schon einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung, ob das Hydroxylamin verbraucht ist; genauer überzeugt man sich davon, indem man eine herausgenommene Probe mit Kupferlösung und Kalilauge auf Hydroxylamin prüft. Die Flüssigkeit ist, so lange man Chlorbenzoyl zusetzt, alkalisch zu erhalten, nöthigenfalls durch erneuerten Sodazusatz; nach Beendigung der Reaction säuert man vor dem Abfiltriren der rohen Dibenzhydroxamsäure mit Salzsäure an. Die erhaltene Rohsäure ist weniger rein als bei Anwendung von reinem Hydroxylaminsalz, kann aber doch, nachdem man alle freie Salzsäure sorgfältig weggewaschen hat, zum gröfsten Theil ohne Schwierigkeit durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden; stark verunreinigte Reste löst man vor dem Umkrystallisiren in verdünnter Sodalösung und schlägt sie aus der filtrirten Lösung durch Säurezusatz wieder nieder. Wenn schon bei diesem Verfahren das Chlorbenzoyl nicht so vollständig ausgenutzt wird, so wird diefs reichlich dadurch aufgewogen, dafs man die umständliche Darstellung von reinem Hydroxylaminsalz umgeht. Bei einem Versuch wurden aus 400 Grm. Chlor-

benzoyl etwa 180 Grm. Dibenzhydroxamsäure, also die Hälfte der berechneten Menge gewonnen. Benzhydroxamsäure entsteht bei diesem Verfahren zwar in qualitativ nachweisbaren, jedoch nicht in solchen Mengen, dafs deren Gewinnung lohnte. Man kann dieselbe aber, wie weiter unten angegeben ist, leicht durch Spaltung der Dibenzhydroxamsäure gewinnen.

Benzhydroxamsäure, $NH_2(C_7H_5O)O$.

Die reine Benzhydroxamsäure krystallisirt beim Erkalten warm gesättigter wässeriger, oder beim freiwilligen Verdunsten alkoholisch-ätherischer Lösungen in farblosen rhombischen Blättchen oder Tafeln. Beim freiwilligen Verdunsten wässeriger Lösungen werden besser ausgebildete rhombische Krystalle erhalten. Mein College Dr. C. Klein hatte die Freundlichkeit, die genauere krystallographische Untersuchung der Benzhydroxamsäure und Dibenzhydroxamsäure auszuführen, wofür ich demselben meinen herzlichsten Dank ausspreche; die Ergebnisse folgen am Schlufs der Abhandlung. Unreine Benzhydroxamsäure krystallisirt oft in warzigen oder blumenkohlartigen Krystallaggregaten. Die Säure löst sich in $44^1/_2$ Theilen Wasser von 6°, erheblich viel leichter in nur mäfsig erwärmtem Wasser, sehr leicht in Alkohol, wenig in absolutem Aether, kaum in Schwefelkohlenstoff und nicht in Benzol. Sie reagirt sauer, schmilzt bei 124 bis 125° und zersetzt sich in höherer Temperatur plötzlich und stürmisch. Beim Erwärmen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure spaltet sie sich leicht in Benzoësäure und Hydroxylaminsalz.

0,214 Grm. gaben 0,4804 Kohlensäure und 0,0992 Wasser.

0,3703 Grm. gaben 31,5 CC. feucht gemessenen Stickstoff bei 7° und 755 MM. Druck.

	Berechnet für $NH_2(C_7H_5O)O$		Gefunden
1 N	14	10,22	10,25
7 C	84	61,31	61,22
7 H	7	5,11	5,15
2 O	32	23,36	—
	137	100,00.	

Benzhydroxamsäure Salze.

Die Benzhydroxamsäure ist eine einbasische Säure, jedoch bildet sie mit manchen Basen, namentlich den Alkalien, vorzugsweise saure Salze.

Saures benzhydroxamsaures Kalium, $NH(C_7H_5O)OK + NH_2(C_7H_5O)O$, wird erhalten aus Benzhydroxamsäure und der entsprechenden Menge Kaliumhydrat oder Kaliumcarbonat. Krystallisirt aus Wasser in flachen zugespitzten Prismen oder rhombischen Blättchen, die sich mäfsig leicht in kaltem Wasser, kaum in Alkohol lösen; zersetzt sich beim Erhitzen, indem es verpufft, manchmal unter Feuererscheinung, jedoch ohne Knall.

0,1687 Grm. gaben 0,0459 Kaliumsulfat.

Berechnet	Gefunden
12,56 Kalium	12,23.

Setzt man zu einer alkoholischen Lösung von Benzhydroxamsäure alkoholische Kalilauge, so scheidet sich zuerst saures Salz ab; die Lösung klärt sich aber wieder, sobald man auf 1 Mol. Benzhydroxamsäure 1 oder wenig mehr als 1 Mol. Kaliumhydrat zugesetzt hat. Beim Verdunsten dieser Lösung an der Luft krystallisirt saures benzhydroxamsaures Kalium, während gleichzeitig Kaliumcarbonat gebildet wird.

Saures benzhydroxamsaures Natrium, $NH(C_7H_5O)ONa + NH_2(C_7H_5O)O + 3H_2O$, löst sich etwas leichter als das Kaliumsalz in kaltem Wasser, wenig in Alkohol. Krystallisirt beim Erkalten warm gesättigter Lösungen in linealförmigen Blättchen, beim freiwilligen Verdunsten in grofsen langgestreckten Tafeln, die an trockener Luft sehr leicht verwittern und über Schwefelsäure ihr Krystallwasser schnell verlieren.

0,811 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,1276.

Berechnet	Gefunden
15,43 Krystallwasser	15,73.

1. 0,272 Grm. gaben 0,5466 Kohlensäure und 0,1108 Wasser.
   0,2176 Grm. gaben 0,0498 Natriumsulfat.
2. 0,9977 Grm. gaben 0,2291 Natriumsulfat.

	Berechnet für $NH(C_7H_5O)ONa + NH_2(C_7H_5O)O$		Gefunden	
			1.	2.
2 N	28	9,46	—	—
14 C	168	56,76	54,81	—
13 H	13	4,39	4,58	—
4 O	64	21,62	—	—
1 Na	23	7,77	7,41	7,44
	296	100,00.		

Die Verbrennung wurde hauptsächlich zur Bestimmung des Wasserstoffs ausgeführt; dafs die Kohlensäure nicht vollständig ausgetrieben wird, erklärt sich aus der Verpuffung des Salzes; man bemerkt während der Verbrennung bei der Zersetzung jedes einzelnen Partikelchens ein kleines Dampfwölkchen, welches Theile des Salzes im Verbrennungsrohr umherschleudert.

Saures benzhydroxamsaures Baryum, $[NH(C_7H_5O)O]_2Ba + 2NH_2(C_7H_5O)O$, wurde zufällig erhalten bei Abscheidung der Benzhydroxamsäure aus dem neutralen Baryumsalz. Letzteres wurde, in warmem Wasser vertheilt, mit Schwefelsäure zerlegt, dabei zur Vermeidung eines Ueberschusses von Schwefelsäure abfiltrirt, ehe alles Baryumsalz zersetzt war. Beim Verdunsten der Lösung, welche also neben sehr viel freier Säure sehr wenig Baryum enthielt, krystallisirte neben freier Säure das saure Baryumsalz in kleinen Prismen, die durch Waschen mit Alkohol leicht völlig von freier Säure befreit werden konnten; es wurden nur sehr geringe Quantitäten erhalten, da das Salz in Wasser kaum löslich ist.

0,5927 Grm. gaben 0,1997 Baryumsulfat.

Berechnet	Gefunden
20,06 Baryum	19,81.

Neutrales benzhydroxamsaures Baryum, $[NH(C_7H_5O)O]_2Ba$, wird in mikroscopischen Nadeln erhalten durch Zusatz von Chlorbaryum zu einer mit Ammoniak versetzten Lösung des sauren Kaliumsalzes.

0,4992 Grm. gaben 0,2808 Baryumsulfat.

Berechnet	Gefunden
33,49 Baryum	33,02.

Versetzt man Lösungen des sauren Kaliumsalzes mit Chlorbaryum, ohne sie vorher mit Ammoniak zu neutralisiren, so fällt in der Regel ein Gemenge von saurem und neutralem Baryumsalz. Nimmt man die Fällung in der Art vor, dafs man nur einen kleinen Tropfen Chlorbaryumlösung zu einem Ueberschufs des Kaliumsalzes zusetzt, so entsteht beim Einfallen des Tropfens eine Trübung, die beim Umrühren wieder verschwindet; nach einiger Zeit setzen sich aus der klaren Lösung kleine Nädelchen ab und bei weiterem Zusatz kleiner Mengen von Chlorbaryum wiederholt sich die nämliche Erscheinung. Der Baryumgehalt des so niederfallenden Salzes lag immer zwischen demjenigen des neutralen und des sauren Salzes, war aber im Uebrigen sehr wechselnd, bei verschiedenen Fällungen wurden 30,73, 28,88 und 23,48 pC. Baryum gefunden; einmal, als zu einem grofsen Ueberschufs des sauren Natriumsalzes verhältnifsmäfsig nur wenig Chlorbaryum gesetzt und diese erste Fällung abfiltrirt wurde, enthielt das Salz 20,49 pC. Baryum, war also nahezu reines saures Baryumsalz. Beim Zusatz von Chlorbaryum zu Lösungen der sauren Alkalisalze kommt immer ein Punkt, wo weiterer Chlorbaryumzusatz keine Fällung mehr bewirkt; wohl aber tritt dann noch eine solche ein, wenn Ammoniak zugefügt wird.

Ganz ähnliche Erscheinungen zeigen sich, wenn man eine Lösung des sauren Kaliumsalzes mit Chlorcalcium oder Zinksulfat versetzt, doch haben Calcium und Zink weit weniger die Tendenz, saure Salze zu bilden; auch ohne dafs Ammoniak zugesetzt wird, fallen Niederschläge, die nahezu den Metallgehalt der neutralen Salze haben.

Benzhydroxamsaures Calcium, $[NH(C_7H_5O)O]_2Ca$, ist ein amorpher, der gefällten Thonerde ähnlicher Niederschlag.

1. 0,3954 Grm. ohne Zusatz von Ammoniak gefällt gaben 0,1536 Calciumsulfat.
2. 0,4055 Grm. nach Zusatz von Ammoniak gefällt gaben 0,0749 Aetzkalk.

	Gefunden	
Berechnet	1.	2.
12,82 Calcium	11,43	13,19.

Benzhydroxamsaures Zink, $[NH(C_7H_5O)O]_2Zn$, ist ein aus mikroscopischen Prismen bestehender Niederschlag.

2. 0,355 Grm. ohne Zusatz von Ammoniak gefällt gaben 0,0816 Zinkoxyd.

2. 0,4996 Grm. nach Zusatz von Ammoniak gefällt gaben 0,1206 Zinkoxyd.

	Gefunden	
Berechnet	1.	2.
19,17 Zink	18,45	19,37.

Diese Salze zersetzen sich in höherer Temperatur plötzlich, ohne indefs so heftig zu verpuffen wie das Kalium- und Natriumsalz.

Lösungen des sauren Natriumsalzes geben mit Chromalaun einen grünen, mit Nickelsulfat einen weifslich-grünen, mit Kobaltnitrat einen pfirsichblüthfarbenen, mit Manganchlorür, Cadmiumsulfat, Bleinitrat und Alaun weifse Niederschläge; diese theils amorphen, theils wenigstens nach einiger Zeit fein krystallinischen Niederschläge lösen sich alle im Ueberschufs des Fällungsmittels wieder auf. Magnesiumsulfat giebt keinen Niederschlag, Kupfersulfat einen fast weifsen, Quecksilberchlorid einen gelblichen, Silbernitrat einen weifsen Niederschlag; letztere lösen sich nicht im Ueberschufs des Fällungsmittels, der Silberniederschlag schwärzt sich schon nach wenigen Secunden. Höchst charakteristisch ist das Verhalten der Benzhydroxamsäure zu Eisenchlorid. Sowohl die freie Säure als die Alkalisalze geben mit demselben einen dunkelrothen Niederschlag, der sich im Ueberschufs des Eisenchlorids mit höchst intensiv dunkel-kirschrother Farbe auflöst. Die Färbung verschwindet nicht durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure; concentrirte Salzsäure macht sie zwar verschwinden, beim Verdünnen mit Wasser tritt sie aber wieder auf. Mit Salzsäure angesäuerte Lösungen der Benzhydroxam-

säure geben mit Eisenchlorid keinen Niederschlag, sondern nur die kirschrothe Färbung.

Vergleicht man die Salze der Benzhydroxamsäure mit denen der Oxalohydroxamsäure, so zeigt sich eine grofse Aehnlichkeit derselben. Auch bei der Oxalohydroxamsäure werden Kalium- und Natriumsalz nur als saure, Zink- und Calciumsalz als neutrale Salze erhalten. Das Baryumsalz, welches stets als Verbindung von 1 Mol. neutralem mit 1 Mol. saurem Salz erhalten wird, steht in der Mitte zwischen beiden Gruppen, zeigt also Aehnlichkeit mit dem benzhydroxamsauren Baryum. Auffallend ist dieser Parallelismus der Salze besonders deshalb, weil die Oxalohydroxamsäure als zweibasische, die Benzhydroxamsäure als einbasische Säure erscheint. Wenn es eine allgemeine Eigenschaft der Hydroxamsäuren ist, nur saure Kaliumsalze zu bilden, so erscheint auch die Zusammensetzung des von Stein *) beobachteten Kaliumsalzes des Hydroxylbiurets nicht mehr abnorm, sondern analog derjenigen der Kaliumsalze anderer Hydroxamsäuren.

Dibenzhydroxamsäure, $NH(C_7H_5O)_2O$.

Die Säure krystallisirt beim Erkalten heifs gesättigter Lösungen in Nadeln oder Prismen, beim freiwilligen Verdunsten alkoholischer Lösungen in glänzenden rhombischen Krystallen. Sie löst sich kaum in Wasser, ziemlich schwer in kaltem, leichter in heifsem Alkohol, sehr wenig in Aether, kaum in Schwefelkohlenstoff, nicht in Benzol. Sie reagirt sauer, schmilzt bei 145 bis 146°, und zersetzt sich in höherer Temperatur stürmisch unter Entwickelung eines die Augen stark zu Thränen reizenden Körpers; die mannigfaltigen Destillationsproducte enthalten eine ziemlich reichliche Quantität von Benzanilid. Alkoholische Lösungen der Säuren spalten

*) Diese Annalen **150**, 151.

sich beim Erwärmen mit Salzsäure leicht in Benzoësäure und Hydroxylaminsalz. In alkalischen Flüssigkeiten tritt dagegen leicht Zersetzung in Benzoësäure und Benzhydroxamsäure ein; mit Barytwasser z. B. erhält man zunächst eine klare Lösung, die sich jedoch rasch unter Abscheidung von benzhydroxamsaurem Baryum trübt, während benzoësaures Baryum in Lösung bleibt:

$$NH(C_7H_5O)_2O + H_2O = NH_2(C_7H_5O)O + C_7H_6O_2.$$

Selbstverständlich kann dieses Verhalten zur Gewinnung von Benzhydroxamsäure aus Dibenzhydroxamsäure benutzt werden. Eben so leicht, als man Benzhydroxamsäure durch Spaltung der Dibenzhydroxamsäure erhält, kann umgekehrt die Benzhydroxamsäure wieder in Dibenzhydroxamsäure verwandelt werden. Schon beim Schütteln ihrer wässerigen Lösung mit Chlorbenzoyl entsteht Dibenzhydroxamsäure. Im Hydroxylamin sind weit leichter mehrere Wasserstoffatome durch Benzoyl zu ersetzen, als im Ammoniak.

Analyse der Dibenzhydroxamsäure:

0,2191 Grm. gaben 0,5623 Kohlensäure und 0,0959 Wasser.

0,5002 Grm. gaben 25,5 CC. Stickstoff, feucht gemessen bei 7° und 755,5 MM. Druck.

	Berechnet für $NH(C_7H_5O)_2O$		Gefunden
1 N	14	5,81	6,15
14 C	168	69,71	69,99
11 H	11	4,56	4,86
3 O	48	19,92	—
	241	100,00.	

Dibenzhydroxamsaure Salze.

Die Dibenzhydroxamsäure ist einbasisch.

Dibenzhydroxamsaures Kalium, $N(C_7H_5O)_2OK$. Setzt man zu einer Lösung der Säure in Alkohol alkoholische Kalilauge, so scheidet das Salz sich in perlmutterglänzenden Blättchen aus, die bei verdünnten Lösungen grofs, immer aber aufserordentlich dünn sind. Kleinere Krystalle erscheinen

unter dem Mikroscop als dachziegelartig über einander gelagerte, langgestreckte sechsseitige Tafeln. Schon bei der Temperatur des kochenden Wassers zersetzt das trockene Salz sich plötzlich und stürmisch; es entsteht benzoësaures Salz und ein schwer löslicher indifferenter Körper.

0,8013 Grm. gaben 0,3486 Kaliumsulfat.

Berechnet	Gefunden
14,04 Kalium	13,95.

Das Kaliumsalz löst sich leicht in Wasser auf, allein die Lösung bleibt nur kurze Zeit klar; sehr bald scheidet sich ein unlöslicher Körper aus, während gleichzeitig Benzoësäure in Lösung geht. Diese Zersetzung bedarf noch einer näheren Untersuchung; die nahe liegende Vermuthung, dafs unter Abscheidung eines Theiles der Dibenzhydroxamsäure ein anderer Theil in Benzhydroxamsäure und Benzoësäure zerfalle, bestätigte sich nicht; Benzhydroxamsäure läfst sich in der Lösung nicht einmal mit der sehr scharfen Eisenreaction nachweisen, und der ausgeschiedene Niederschlag besteht, wenn er überhaupt Dibenzhydroxamsäure enthält, jedenfalls nicht vollständig aus derselben.

Dibenzhydroxamsaures Natrium, $N(C_7H_5O)_2ONa$, wird dem Kaliumsalz entsprechend erhalten; da es jedoch etwas löslicher in Alkohol ist, mufs man die alkoholische Natronlauge zu einer heifs bereiteten Lösung von Dibenzhydroxamsäure hinzusetzen. Das Salz bildet kleine derbere Krystalle, die in Masse gesehen keinerlei Aehnlichkeit mit dem Kaliumsalz haben; unter dem Mikroscop erscheinen sie als häufig kreuzweise über einander gelagerte flache zugespitzte Prismen. Das Verhalten ist wie das des Kaliumsalzes.

0,979 Grm. gaben 0,2571 Natriumsulfat.

Berechnet	Gefunden
8,75 Natrium	8,51.

Dibenzhydroxamsaures Blei, $[N(C_7H_5O)_2O]_2Pb$, fällt als

weifser Niederschlag, wenn eine frisch bereitete Lösung des Kaliumsalzes mit einem löslichen Bleisalz versetzt wird.

0,616 Grm. gaben 0,2722 Bleisulfat.

Berechnet	Gefunden
30,13 Blei	30,19.

Dibenzhydroxamsaures Silber, $N(C_7H_5O)_2OAg$, wird dem Bleisalz analog dargestellt; unlöslicher weifser Niederschlag, der sich nicht leicht schwärzt.

0,6937 Grm. gaben 0,2817 Chlorsilber.

Berechnet	Gefunden
31,03 Silber	30,56.

Eine frisch bereitete Lösung von dibenzhydroxamsaurem Kalium giebt mit Manganchlorür, Kobaltnitrat, Alaun, Cadmiumsulfat und Zinksulfat weifse Niederschläge, mit Chromalaun einen blaugrünen, mit Nickelsulfat einen apfelgrünen, mit Kupfersulfat einen weifslich-grünen und mit Eisenchlorid einen röthlich-gelben Niederschlag. Baryum-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumsalze geben keine Fällung; die Salze der alkalischen Erden sind also löslich und unterscheidet sich die Dibenzhydroxamsäure dadurch von der Benzhydroxamsäure und auch von der Oxalohydroxamsäure. Eisenchlorid färbt die Dibenzhydroxamsäure nicht. In verdünnter Sodalösung kann die Dibenzhydroxamsäure ohne Zersetzung gelöst werden. Säuren scheiden sie aus dieser Lösung als weifsen, nach einiger Zeit fein krystallinischen Niederschlag ab.

Nach dem Mitgetheilten sind einzelne der vorläufigen Angaben, die K. A. Heintz (a. a. O.) über die Dibenzhydroxamsäure gemacht hat, zu berichtigen.

Tribenzhydroxylamin, $N(C_7H_5O)_3O$.

Dieser Körper wurde unter den Producten beobachtet, die bei Einwirkung einer Lösung von Chlorbenzoyl in einem bei 110° siedenden Kohlenwasserstoff auf trockenes salzsaures Hydroxylamin entstanden, und konnte wegen seiner grofsen Schwerlöslichkeit leicht von gleichzeitig gebildeten Producten

getrennt werden. Er bildet sich ferner, wenn dibenzhydroxamsaures Kalium mit Chlorbenzoyl auf dem Wasserbad erwärmt wird. Um das Salz zu durchfeuchten ist etwas mehr als die berechnete Menge Chlorbenzoyl nöthig; die beim Erwärmen rasch entstehende kleisterartige Masse wurde noch einige Zeit bei Wasserbadtemperatur erhalten, dann mit absolutem Aether von überschüssigem Chlorbenzoyl, mit Wasser von Chlorkalium befreit und der Rückstand schliefslich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Ganz glatt ist die Umsetzung nicht, denn die Ausbeute an Tribenzhydroxylamin entspricht nicht der berechneten Menge.

Das Tribenzhydroxylamin löst sich nicht in Wasser, Aether und Benzol, sehr schwer in kaltem, viel leichter in kochendem Alkohol; beim Erkalten der Lösung krystallisirt es in glänzenden Prismen, die aber nicht einzelne Krystalle sind, sondern sich aus einer Menge feiner Nadeln zusammensetzen. Glattflächige Krystalle erhält man durch sehr langsames Verdunsten der kalt gesättigten alkoholischen Lösung; von einiger Gröfse sind sie kaum zu erhalten, da 1 Pfund Alkohol in der Kälte nur etwa 1 Grm. Tribenzhydroxylamin löst. Das Tribenzhydroxylamin schmilzt bei 141 bis 142° und zersetzt sich bei etwa 190°.

1. Substanz aus Hydroxylaminsalz und Chlorbenzoyl bereitet: 0,239 Grm. gaben 0,6444 Kohlensäure und 0,0995 Wasser; 0,5701 Grm. gaben 21,8 CC. Stickstoff, feucht gemessen bei 18,2° und 760 MM. Druck.
2. Substanz aus dibenzhydroxamsaurem Kalium und Chlorbenzoyl bereitet: 0,3499 Grm. gaben 0,9324 Kohlensäure und 0,1396 Wasser.

	Berechnet für $N(C_7H_5O)_2O$		Gefunden	
			1.	2.
1 N	14	4,06	4,41	—
21 C	252	73,04	73,53	72,68
15 H	15	4,35	4,63	4,43
4 O	64	18,55	—	—
	345	100,00.		

Wird eine alkoholische Lösung von Tribenzhydroxylamin mit alkoholischer Kalilauge versetzt, so entsteht benzoësaures und dibenzhydroxamsaures Salz.

Ob das, was K. A. Heintz (a. a. O.) für nicht völlig reines Tribenzhydroxylamin ansah, wirklich dieser Körper war, läfst sich nach den vorliegenden Angaben nicht mit Sicherheit entscheiden.

Zum Schlufs möge noch die Erinnerung Platz finden, dafs nach unseren gegenwärtigen Anschauungen nicht nur drei, sondern fünf Benzoylsubstitutionsproducte des Hydroxylamins als möglich erscheinen : neben dem nur in einer Art denkbaren Tribenzhydroxylamin zwei Monobenzhydroxylamine und zwei Dibenzhydroxylamine. Erstere können als *Hydroxylbenzamid* $N\begin{matrix}OH\\C_7H_5O\\H\end{matrix}$ und *Benzoxylamid* $N\begin{matrix}OC_7H_5O\\H_2\end{matrix}$, letztere als *Hydroxyldibenzamid* $N\begin{matrix}OH\\(C_7H_5O)_2\end{matrix}$ und *Benzoxylbenzamid* $N\begin{matrix}OC_7H_5O\\C_7H_5O\\H\end{matrix}$ unterschieden werden. Welche von diesen als möglich erscheinenden isomeren Körpern die Benzhydroxamsäure und Dibenzhydroxamsäure sind, darüber lassen sich einstweilen nur Vermuthungen aufstellen. Deshalb erscheint es angemessener, die Discussion dieser Frage zu verschieben, bis die weitere experimentelle Untersuchung ausgiebigeres Material zu ihrer Lösung geliefert hat.

Krystallographische Untersuchungen;

von Dr. *C. Klein* in Heidelberg.

(Eingelaufen den 14. Januar 1872.)

1) *Benzhydroxamsäure.*

Von diesem Körper hat Herr Prof. Lossen die Krystalle dreier Darstellungen mir zur Untersuchung übergeben. Es erwiesen sich die der zweiten Darstellung als die zur Messung tauglichsten, die der dritten gaben die hellsten optischen Präparate.

Die Winkel dieses Körpers sind schwierig mit nur einiger Genauigkeit zu ermitteln, da die Flächen matt, öfters gerundet, manchmal auch treppenförmig abgesetzt sind. Drei wohlgebildete Krystalle, aus einem grofsen Vorrath ausgelesen, gaben bezüglich der Fundamentalwinkel leidlich übereinstimmende Resultate; es liegen dieselben der Berechnung des Axenverhältnisses zu Grunde. Andere Krystalle zeigen in ihren Winkelwerthen nicht unbeträchtliche Abweichungen, doch sind die Ursachen derselben, wie schlechte Flächenbildung u. s. w. leicht erkennlich.

Krystallsystem : rhombisch.

$\breve{a} : \bar{b} : \dot{6} = 0{,}325563 : 1 : 0{,}321707.$

Fundamentalwinkel $\infty P : \infty P = 143°56'.$

$\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 144°20'.$

Vorkommende Gestalten : ∞P, $\infty \breve{P} \infty$, $\breve{P}\infty$, seltener, aber meist nicht vollflächig, $\overline{P}\infty$.

Habitus der Krystalle : kurz säulenförmig und nach der Axe $\breve{a}$ in die Länge gezogen. Selten treten die genannten Flächen im Gleichgewicht auf, meist treten zwei an $\infty \breve{P} \infty$ anliegende Flächen von $\breve{P}\infty$ sehr zurück und verschwinden manchmal ganz.

	Gemessen	Berechnet
$\infty P : \infty P$	$= 143^{\circ}56'$,	$143^{\circ}56'$.
$\infty P : \infty \breve{P} \infty$	$= 108^{\circ}4'$	$108^{\circ}2'$.
$\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$	$= 144^{\circ}20'$	$144^{\circ}20'$.
$\breve{P}\infty : \infty \breve{P} \infty$	$= 107^{\circ}40'$-$50'$	$107^{\circ}50'$.
$\breve{P}\infty : \infty P$	$= 95^{\circ}30'$	$95^{\circ}26'\,24''$.
$\overline{P}\infty : \overline{P}\infty$	$= 89$ circa circa	$89^{\circ}19'\,2''$.

über $\infty \overline{P} \infty$.

Die Krystalle sind gelblich-weifs bis weifs von Farbe, fett- bis glasglänzend, häufig matt. Sie erweisen sich in höchster Vollkommenheit spaltbar nach $\infty \breve{P} \infty$.

Bringt man ein solches Spaltungsstückchen ins Polarisationsmikroscop, so erblickt man, je nach dessen Dicke, ein mehr oder weniger schön gefärbtes Axenbild. Die Ebene der optischen Axen ist die der Axen b c, die spitze Mittellinie, mit Axe b zusammenfallend, ist positiv, coïncidirt also mit der Axe der kleinsten Elasticität. Die Dispersion der Axen für verschiedene Farben ist nicht wahrnehmbar. Die Farbenvertheilung des Gesammtbildes bietet nichts Unsymmetrisches und entspricht den Forderungen des rhombischen Systems. Der scheinbare Axenwinkel ist von mäfsiger Gröfse. Ich behalte mir dessen genauere Messung für später vor, nach Erlangung eines dazu geeigneten Instrumentes. Zur vorläufigen Orientirung sei einstweilen gesagt, dafs auf der Scala meines Instrumentes die Schnitte der dunkeln Hyperbeln bei etwa $4^{3}/_{4}$ Theilstrichen hüben und drüben vom Nullpunkt auftreten, während eine Barytplatte dieselben etwa bei 6 Scalentheilen zeigt. Die Doppelbrechung der Substanz ist sehr energisch.

2) *Dibenzhydroxamsäure.*

Hiervon haben mir die Krystalle zweier gleich guter Darstellungen vorgelegen. Die Winkel dieser Substanz sind weitaus besser als die der vorigen zu ermitteln; die Krystalle sind meist glatt und lebhaft glänzend.

Krystallsystem: rhombisch.

$\breve{a} : \bar{b} : 6 = 0{,}671972 : 1 : 0{,}319461.$

Fundamentalwinkel $\infty P : \infty P = 112°12'$.

$\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 144°34'$.

Beide Messungen sind Mittelwerthe aus je 60 Beobachtungen, die an fünf sehr guten Krystallen angestellt wurden.

Die Schwankungen betragen für $\infty P : \infty P$ 112°8'-14'.

$\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ 144°32'-40'.

Vorkommende Gestalten: $0P$, $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, ∞P, $\breve{P}\infty$, $2\breve{P}\infty$, $\bar{P}\infty$, $2\bar{P}\infty$.

Habitus: säulenförmig nach ∞P, durch ungleiche Flächenausdehnung und Ausbildung der Brachydomen öfters verzerrt.

		Gemessen	Berechnet
$\bar{P}$	$: \infty\bar{P}\infty =$	90°	90°
$0P$	$: \infty\breve{P}\infty =$	90°2'	90°
$\infty\bar{P}\infty$	$: \infty\breve{P}\infty =$	90°1'	90°
∞P	$: \infty P =$	112°12'	112°12'.
∞P	$: \infty\breve{P}\infty =$	—	123°54'.
∞P	$: \infty\bar{P}\infty =$	146°5'	146°6'.
$\breve{P}\infty$	$: \breve{P}\infty =$	144°34'	144°34'.
$\breve{P}\infty$	$: 0\breve{P} =$	162°17'	162°17'.
$\breve{P}\infty$	$: \infty\breve{P}\infty =$	—	107°43'.
$\breve{P}\infty$	$: 2\breve{P}\infty =$	165°6'	165°8' 28".
$2\breve{P}\infty$	$: 2\breve{P}\infty =$	—	114°50' 56".
$2\breve{P}\infty$	$: 0P =$	147°26'	147°25' 28".
$2\breve{P}\infty$	$: \infty\breve{P}\infty =$	122°30'	122°34' 32".
$\bar{P}\infty$	$: \bar{P}\infty =$	—	129°8' 48".
$\bar{P}\infty$	$: 0P =$	154°36'	154°34' 24".
$\bar{P}\infty$	$: \infty\bar{P}\infty =$	115°25'	115°25' 36".
$\bar{P}\infty$	$: 2\bar{P}\infty =$	161°50'	161°52' 15".
$2\bar{P}\infty$	$: 2\bar{P}\infty =$	92°54'	92°53' 18".
$2\bar{P}\infty$	$: 0P =$	136°30'	136°26' 39".
$2\bar{P}\infty$	$: \infty\bar{P}\infty =$	—	133°33' 21".

Die Farbe der Krystalle ist weifs, sie sind meist äufserst glänzend und gut gebaut, mit Ausnahme des Flächenpaares von $\infty\breve{P}\infty$. Sie spalten sehr gut nach ∞P.

Bringt man einen natürlichen Krystall, der die Flächen von $\infty \breve{P} \infty$ besitzt, ins Polarisationsinstrument, so erblickt man die optischen Axen. Sie fallen, wie bei der vorigen Substanz, in die Axenebene b c und die spitze Mittellinie coïncidirt mit b. Die Herstellung dünner Platten hat aber ganz aufserordentliche Schwierigkeiten, da die Substanz sehr leicht spaltet und bricht. Nachdem es mir bei wiederholten Versuchen nicht gelungen war, auch nur das Mindeste zu erlangen, ersuchte ich den wegen der Herstellung schöner optischer Präparate rühmlichst bekannten Herrn Steeg in Homburg um Anfertigung eines solchen. Nach ebenfalls wiederholten Bemühungen gelang es seiner Kunst, endlich ein Präparat herzustellen, was zwar nicht genau orientirt geschliffen ist, was aber gestattet, den Charakter der Mittellinie und die Dispersion der Axen für verschiedene Farben zu ermitteln. Der Charakter der Mittellinie ist, mit der compensirenden Quarzplatte bestimmt, positiv, wie im ersten Falle. Die Dispersion ist wahrnehmbar: die rothen Axen sind kleiner, als die blauen. Der Axenwinkel ist etwas grofser, als im vorigen Falle; die dunkeln Hyperbeln schneiden bei ungefähr $5^1/_5$ Scalentheilen ein. Die Doppelbrechung ist stark.

3) *Tribenzhydroxylamin.*

Es wäre von grofsem Interesse gewesen, die Krystalle dieser Verbindung ebenfalls krystallographisch-optisch untersuchen zu können, allein das Material, was bis jetzt vorliegt, gestattet diefs auch nicht mit dem bescheidensten Mafs von Genauigkeit; nur so viel kann gesagt werden, dafs die Krystalle optisch-zweiaxig sind und in einer Richtung gut spalten. Alles Weitere, namentlich die Orientirung der optischen Axen gegen die krystallographischen Elemente, mufs einer späteren

Untersuchung vorbehalten bleiben, die hoffentlich mehr Resultate geben wird, da die von Herrn Prof. Lossen neuerdings angestellten Krystallisationsversuche besseren Erfolg zu liefern versprechen.

Was die beiden ersteren Verbindungen anlangt, so können sie wohl nicht als isomorph im strengen Sinne des Wortes angesehen werden, da namentlich die Spaltung bei beiden Substanzen eine verschiedene ist. Vielleicht liefern sie aber ein Beispiel zu der von Groth (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 449 bis 457) mit Glück eingeführten und begründeten Morphotropie. Die starke Veränderung der Axe $\breve{a}$, bei ziemlich constanter Axe $\dot{c}$, wäre allerdings auffallend, zumal das Verhältnifs der Aenderung der Axe $\breve{a}$ in beiden Substanzen sich nahezu wie 1 : 2 verhält.

Man darf jedoch nicht vergessen, dafs der Einflufs der Atomgruppe C^7H^5O, die für H in die erste Verbindung eintritt, gewifs ein sehr bedeutender sein wird, und hat weiter nicht aufser Acht zu lassen, dafs andere Verbindungen ähnlicher Art noch viel bedeutendere Aenderungen aufweisen (vgl. die Untersuchungen von G. vom Rath, krystallographische Beiträge in Pogg. Annalen **110**, 15 bis 17 über Benzamid und Dibenzamid).

Künstliche Umwandlung von Bilirubin in Harnfarbstoff;

von Prof. *R. Maly* in Innsbruck.

Das Folgende ist als vorläufige Mittheilung über ein höchst merkwürdiges Derivat des Cholepyrrhins (Bilirubin) zu betrachten. Mein Material hierzu war eine grofse Quantität, etwa 20 Grm., reinen Bilirubins, das ich aus von verschiedenen Seiten mir zugekommenen Ochsengallensteinen darstellte.

Löst man Bilirubin in verdünnter Kali- oder Natronlauge und bringt zu der vor der Luft geschützten Lösung Natriumamalgam, breiig oder in Stücken, so merkt man als Zeichen der Hydrogenisirung keine Wasserstoffentwickelung, aber die erst ganz dunkle undurchsichtige Lösung wird heller, bis nach 2- bis 3tägiger Einwirkung sie gelb bis hell braungelb geworden ist, und nunmehr tritt auch Wasserstoffentwickelung auf.

Aus dieser Flüssigkeit scheidet Salzsäure unter Rothfärbung in voluminösen braunrothen Flocken ein Pigment aus, das wie das Cholepyrrhin noch den Charakter einer schwachen Säure hat und mit den Alkalien braungelbe lösliche, mit den schweren Metallen in rothen Flocken sich ausscheidende nicht lösliche Verbindungen bildet. Das Pigment löst sich sehr leicht in Alkohol, wenig, aber doch in Wasser, leicht in Ammon und Alkalien.

Die alkalischen Lösungen sind gelb, in verdünntem Zustande von der Nuance ~~normalen~~ Harns, auf Säurezusatz werden sie roth (bei durchfallendem Lichte granatroth) in concentrirterer Lösung, rothbräunlich im verdünnten Zustande, wie etwa stark sauer gemachter Harn.

Die für die qualitative Erkennung bemerkenswertheste Eigenschaft der Substanz ist aber ein dunkles schwarzes Absorptionsband im Spectrum zwischen Grün und Blau, entsprechend

den Frauenhofer'schen Linien b bis F. Dieses Band erscheint in saurer rother Lösung so markirt, wie kaum ein Blutstreifen, in alkalischer (oder ammoniakalischer) ist es schwächer und ein wenig nach links gerückt; bringt man aber zur ammoniakalischen Lösung ein paar Tropfen Chlorzink, so dafs der entstandene Niederschlag sich wieder löst, so entsteht eine rosenrothe Flüssigkeit mit selten schöner, grüner Fluorescenz, und zeigt dann den Streifen wie die alkalischen Lösungen, aber tief schwarz. Links ist der Streifen scharf begrenzt, rechts verwaschen.

In Anbetracht dieses bin ich schon im Beginn meiner Untersuchungen aufmerksam geworden auf die Aehnlichkeit dieses Körpers mit jenem Pigment, das Jaffe (Virchow's Archiv 47) aus normalem und febrilem Harn ausgeschieden und Urobilin genannt hat. Durch Wiederholungen der Angaben Jaffe's habe ich mich überzeugt, dafs hier identische Stoffe vorliegen, und dafs Jaffe nicht mit Unrecht die oben bezeichneten Merkmale, nämlich die Spectralerscheinungen und die lebhafte Fluorescenz, als hervorragend bezeichnet hat.

Ferner ist mit dem Körper übereinstimmend der Farbstoff, der aus den Excrementen sich mit Alkohol ausziehen läfst, und den Vanlair und Masius in Lüttich (Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1871, Nr. 24) mit dem Spectroscop untersuchten, so wie ferner auch im Wesentlichen der nach der alten Methode von Scherer gewonnene Harnfarbstoff, wie ich vergleichend constatirte; nur sind bei diesen Flüssigkeiten die Erscheinungen nicht so rein und die Absorptionsbänder nicht immer (sogar meist nur unvollständig) der Farbenintensität der Flüssigkeit entsprechend.

Von den Eigenschaften des Gallenfarbstoffderivates sei noch erwähnt, dafs es aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in Flocken gefällt wird, und dafs es aus seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Wasser ebenfalls unverändert niedergeschlagen wird. Es löst sich in Aether, etwas in flüssigen Kohlenwasserstoffen, Eisessig und Chloroform. Die chloroformige und einige andere Lösungen sind bräunlich, aber in dünnen Schichten rosenroth, was beim Schütteln eine ganz auffallende Erscheinung giebt. Glycocholsaures Natron

und namentlich Natronphosphat Na_2HPO_4 lösen es leichter als Wasser, mit der Farbe des Harns.

Die Substanz hält das Trocknen bei 100° aus, schmilzt nicht ohne Zersetzung und krystallisirt nicht. Sie enthält circa 1,5 pC. Kohlenstoff weniger und etwa eben so viel pC. Wasserstoff mehr als Bilirubin und stellt ein durch Wasserstoffaufnahme aus Bilirubin entstandenes Pigment vor, das richtig als *Hydrobilirubin* zu bezeichnen sein wird. Seine Formel und die von ein paar Salzen werde ich noch genau controlirt später mittheilen. Durch Doppelzersetzung von mit Ammon neutral gemachtem Hydrobilirubin mit Zink-, Silber-, Quecksilber- u. s. w. Salzen erhält man die Metallderivate in rothen Flocken, die so unlöslich sind, dafs die Filtrate farblos erscheinen. Die Baryumverbindung ist leicht löslich.

Ganz gleich wie Bilirubin verhält sich bei der Behandlung mit Natriumamalgam Biliverdin, so dafs Hydrobilirubin nach der entgegengesetzten Seite von Bilirubin steht, wie die farbigen Producte der Gmelin'schen Reaction.

Seine Identität mit dem Farbstoffe des Harns, wenigstens mit dem von Jaffe als dem am Besten charakterisirten, ist für den, der beide Körper vergleichend studirte, nicht zweifelhaft, und soll, wenn thunlich, constatirt werden durch Reindarstellung und Analyse, falls, wie wahrscheinlich, die genauere Kenntnifs des künstlich dargestellten Hydrobilirubins die Reindarstellung aus Harn ermöglicht.

Die Bildung endlich des Hydrobilirubins im Darm aus dem Cholepyrrhin der Galle ist eigentlich *derselbe Vorgang*, wie mit Natriumamalgam, da der reichliche Wasserstoff der Darmgase im Darm selbst seine Entstehung nimmt und sofort hydrogenisirend wirken mufs.

Ganz vor Kurzem haben Heinsius und Campbell (Pflüger's Archiv **4**, 497) den Farbstoff des Harns und der Fäces mit dem von mir dargestellten und Choletelin genannten Endproducte der Gmelin'schen Farbstoffreaction identificiren zu müssen geglaubt. Nun aber sind, aufser einer Spectralerscheinung, die Eigenschaften ganz andere, dafs, wenn ich auch nicht der Entdecker des Choletelins wäre, ich doch diese Ansicht sofort als irrig erkennen müfste.

Ausgegeben am 26. Februar 1872.

Druck von Wilh. Keller in Gieſsen.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

F. WÖHLER, J. LIEBIG, H. KOPP,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

BAND CLXII.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1872.

РЕПЕРТУАРЪ

(ТЗЛ)

ФИЗИКИ

ИЛИ

СБОРНИКЪ ЛУЧШИХЪ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХЪ

СТАТЕЙ

ИЗЪ

Г. ВИЛЬДЕ, Э. ЛЕНЦА, Н. КОППА.
Г. ВЕБЕРА, Э. ЛЕЙДЕНФР.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

F. WÖHLER, J. LIEBIG, H. KOPP,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

NEUE REIHE. BAND LXXXVI.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1872.

Inhaltsanzeige des CLXII. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Linnemann, E., über die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern. Fortsetzung	1
Derselbe, über Siedepunktsdifferenzen	39
Nahapetian, A., über das Triäthylcarbinol	44
Ludwig, E., über die Einwirkung der Chromsäure auf Kohlenoxyd, Wasserstoff, Grubengas und Aethylen	47
Derselbe, Beiträge zur Gasanalyse	53
Mohr, Fr., über den Einfluſs einer Veränderung des spec. Gewichtes auf den Schmelzpunkt	61
Prianichnikow, J., über das Dimethylpseudopropylcarbinol	67
Hübner, H., wie entsteht die Salicylsäure aus der Brombenzoësäure vom Schmelzpunkt 155°?	71
Kekulé, A., über einige Condensationsproducte des Aldehyds	77
Kekulé, A. und Zincke, Th., über das sogenannte Chloraceten und die polymeren Modificationen des Aldehyds	125
Popoff, A., die Oxydation der Ketone als Mittel zur Bestimmung der Constitution der fetten Säuren und der Alkohole	151
Liebig, J. v., zur Geschichte der Entdeckung des Chloroforms	161
Menschutkin, N., Amide und Anilide der Bernsteinsäure, deren Eigenschaften und gegenseitige Beziehungen	165
Derselbe, Notiz über Succinanilid	187
Ermolaiew, M., über ein neues isomeres Amylen	189
Berthelot, neues Reagenz auf Alkohol	192

Seite

Zweites und drittes Heft.

Grünzweig, C., über Buttersäuren verschiedenen Ursprungs . . 193
Butlerow, A., über einige Eigenschaften des Trimethylcarbinols 228
Schneider, W. v., über Pollen und Wachsbildung. Erste Abhandlung 235
Kachler, J., Studien über die Verbindungen aus der Campher-gruppe. Zweite Abhandlung 259
Raoult, F. M., Umwandlung von Rohrzucker in Glucose durch Einwirkung des Lichtes 272
Weselsky, P., über die Azoverbindungen des Resorcins . . . 273
Troost, L. und Hautefeuille, P., über die scheinbare Verflüchtigung des Siliciums 292
Habermann, J., über die Dextronsäure 297
Benedikt, R., über die Destillationsproducte des Zuckers mit Kalk 303
Kekulé, A., über einige Condensationsproducte des Aldehyds. Fortsetzung 309
Liebermann, C. und Chojnacki, C., über Rufiopin 321
Liebermann, C., über Naphtazarin 328
Kekulé, A. und Dittmar, W., über eine aromatische Glycolsäure 337
Deacon, H., über eine neue Methode der Chlorbereitung . . 343
Roscoe, H. E., über einige Wolframverbindungen 349
Liebig, J. v., über den Kochsalzgehalt des Extractum carnis . . 369
Erlenmeyer, E., über sauerstoffhaltige Aethylverbindungen . . 373
Amato, D., über Dicyanessigsäure 389

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CLXII. Band.

Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern;

von *Eduard Linnemann.*

(Fortsetzung von **161**, 204.)

Fünfzehnter Theil.

Verwandlung des normalen Butylalkohols in Butylenhydrat oder Aethylmethylcarbinol;

von *Ed. Linnemann.*

Diesen Uebergang hat bereits Saytzeff*) durch Vereinigung von normalem α-Butylen mit Jodwasserstoff ausgeführt.

Ich will hier nur darauf hinweisen, dafs noch ein zweiter Weg möglich ist, vom normalen Butylalkohol zum Butylenhydrat zu gelangen.

In dem vorhergehenden Abschnitte ist darauf hingewiesen worden, dafs das einfach-gebromte normale Brombutyl identisch sei mit dem normalen Butylenbromid (Sdpkt. 166°), und dafs sich nur dieses Butylenbromid, seiner Lagerungsformel

*) Journal für praktische Chemie N. F. **3**, 88.

nach, gegen Wasser so, wie das ihm homologe Propylenbromid verhalten würde, d. h. ein Aethylmethylketon oder das Acetyläthyl Freund's liefern wird. Dieses aber als wirklich homolog mit dem Dimethylketon wird mit Natriumamalgam das Aethylmethylcarbinol oder das Butylenhydrat liefern.

Ich habe mich nun vorläufig selbst mit den verhältnifsmäfsig kleinen Mengen von einfach-gebromtem normalem Brombutyl, welche mir zur Verfügung standen, überzeugen können, dafs dasselbe bei 24 stündigem Erhitzen mit 20 Volumen Wasser auf 150° leicht zersetzt wird und dabei ein dem Aceton fast gleich riechendes, in Wasser nach allen Verhältnissen lösliches, mit saurem schwefligsaurem Natron eine krystallisirende Verbindung gebendes und zwischen 75 und 80° siedendes Keton liefert, welches also mit höchster Wahrscheinlichkeit als Aethylmethylketon angesprochen werden darf.

Dieser Versuch ist nun allerdings nur ein fragmentarischer, aber so weit qualitative Versuche solches ermöglichen, darf als höchst wahrscheinlich angenommen werden, dafs spätere Versuche die nachfolgenden Gleichungen bestätigen werden:

Normales Butylenbromid — Aethylmethylketon

1. $\begin{matrix}CH_2.CH_3\\CH.Br\\CH_2.Br\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 2\,HBr + \begin{matrix}CH_2.CH_3\\CO\\CH_3\end{matrix}$

Aethylmethylcarbinol

2. $\begin{matrix}CH_2.CH_3\\CO\\CH_3\end{matrix} + H_2 = \begin{matrix}CH_2.CH_3\\CH.(HO)\\CH_3\end{matrix}$

analog den nachfolgenden Umwandlungen:

Propylenbromid — Dimethylketon

1. $\begin{matrix}CH_3\\CHBr\\CH_2Br\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 2\,BrH + \begin{matrix}CH_3\\CO\\CH_3\end{matrix}$

Dimethylketon — Dimethylcarbinol

2. $\begin{matrix}CH_3\\CO\\CH_3\end{matrix} + H_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH(HO).\\CH_3\end{matrix}$

Sechszehnter Theil.

Umwandlung von normalem Butylalkohol in Isobutylalkohol oder Gährungsbutylalkohol;

von *Ed. Linnemann* und *V. v. Zotta.*

Wir haben diese Umwandlung in derselben Weise bewirkt, wie früher die Umwandlung des normalen Propylamins in Isopropylalkohol durchgeführt wurde; d. h. wir haben aus salpetrigsaurem normalem Butylamin durch Destillation den Isobutylalkohol dargestellt.

Das normale Butylamin gewannen wir nicht direct aus normalem Butylalkohol, sondern erhielten es durch Umwandlung von Butyronitril, welches seinerseits aus reiner Gährungsbuttersäure bereitet war.

a) *Darstellung von Butyronitril.*

Man unterwirft je 30 Grm. trockenes buttersaures Ammoniak, durch Sättigen von reiner Buttersäure mit trockenem Ammoniakgas bereitet, mit 88 Grm. trockenem Chlorzink der Destillation. Das Destillat wird mit Potasche neutralisirt und abdestillirt; aus dem neuerlichen Destillate wird das Nitril mit Chlorcalcium abgeschieden und entwässert. Auf diese Weise liefern im Durchschnitt 100 Grm. Buttersäure 24 Grm. Butyronitril, welches fast rein ist.

Das reine Butyronitril siedet unter einem Druck von 744 MM. bei 115 bis 117°.

Nur diese Fraction wurde zur Umwandlung in Butylamin verwendet.

b) *Darstellung von normalem Butylamin aus normalem Butyronitril.*

In Bezug auf die Ausbeute an Butylamin bleibt es sich ganz gleich, ob man die alkoholische Lösung des Butyronitrils

mit Salzsäure oder mit Schwefelsäure vermischt auf Zink fliessen läfst. In beiden Fällen wird nur ein sehr kleiner Theil des in Reaction gesetzten Butyronitrils in Butylamin umgewandelt. Will man eine nur einigermafsen bemerkenswerthe Ausbeute an Butylamin haben, so ist es deshalb erforderlich, das Nitril sammt Alkohol nach dem Neutralisiren der Säure durch das Zink von der Salzlösung abzudestilliren und neuerdings der Hydrogenisirung zu unterwerfen. Diese Operation wird für eine und dieselbe Menge Nitril bis gegen 20 mal wiederholt. Aus den erhaltenen Salzlösungen wird das schwefelsaure Zink zunächst durch Krystallisiren möglichst entfernt, die Mutterlauge mit überschüssigem Kalihydrat zerlegt und das freigewordene Butylamin durch Schütteln mit Aether ausgezogen. Durch Neutralisiren mit Salzsäure und Verdunsten des Aethers erhält man ein Gemenge von salzsaurem Butylamin und Salmiak, aus welchem der letztere durch Behandeln mit absolutem Alkohol entfernt wird.

Man verwendet am Zweckmäfsigsten auf 1 Theil Nitril 6 Theile Schwefelsäure, 10 Theile Alkohol und 80 Theile Wasser, und wiederholt die Operation 20- bis 25 mal.

Im Mittel mehrerer Versuche erhielten wir aus 100 Grm. Butyronitril 28 Grm. salzsaures Butylamin.

c) *Das normale Butylamin.*

Das normale Butylamin erhielten wir nach dem Entwässern mit Aetzkali als eine farblose, sehr flüchtige, stark ammoniakalisch riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,7401 bei $+ 20^0$, welche unter einem Drucke von 738 MM. vollständig zwischen 75 und 78^0 überdestillirte. Die Hauptmenge siedet bei 76 bis 77^0. Die Base löst sich unter Erwärmen nach allen Verhältnissen in Wasser.

Das salzsaure Butylamin trocknet über Schwefelsäure zu einer fettglänzenden blätterigen Masse ein. Es schmilzt bei

195° zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einer blätterig-krystallinischen Masse. In höherer Temperatur destillirt das Salz unter merklicher Zersetzung. Es zerfliefst an feuchter Luft, ist sehr leicht löslich in Wasser, in welchem es sich nach Art der buttersauren Salze unter Rotation kleiner aufschwimmender Theile löst. Auch in Alkohol ist das Salz so leicht löslich, dafs eine heifs gesättigte Lösung beim Abkühlen nicht krystallisirt.

Mit Platinchlorid erhält man eine in kaltem Wasser schwer lösliche, aus heifsem Wasser umkrystallisirbare, in orangegelben glänzenden rhombischen Blättchen oder zugespitzten tafelartigen Säulen krystallisirende Doppelverbindung, welche in kaltem Alkohol beinahe unlöslich ist.

Das mit kaltem Alkohol gewaschene und aus heifsem Wasser umkrystallisirte Salz enthielt 35,48 pC. Pt, insofern 0,4185 Grm. Salz 0,1485 Pt hinterliefsen; das salzsaure Butylaminplatinchlorid enthält 35,35 pC.

d) *Der Alkohol.*

Man löst 13 Grm. salzsaures Butylamin in 500 CC. Wasser und zersetzt die Lösung mit 22 Grm. salpetrigsaurem Silber. Das Filtrat wird ohne anzusäuern bis auf circa 100 CC. abdestillirt und der Rückstand, vom auskrystallisirten salpetrigsauren Silber filtrirt, in kleinen Portionen bis zur gänzlichen Trockne abdestillirt.

Aus dem Destillate erhielt man den Alkohol in bekannter Weise, und erhielt so nach dem Entwässern mit Potasche und Aetzbaryt auf 13 Grm. salzsaures Butylamin 6 Grm. einer alkoholischen, zwischen 96 und 112° siedenden Flüssigkeit, deren Hauptmenge zwischen 105 und 110° überging.

Dieser Alkohol ist, wie erwähnt, mit dem Gährungsalkohol, mit dem Isobutylalkohol identisch.

Die Fraction 105 bis 110° stellte eine farblose, dickliche, Anfangs weingeistig, hintennach schwach fuselig riechende

Flüssigkeit dar, welche bei + 22° 8 bis 9 Theile Wasser zur Lösung erforderte.

Sie lieferte bei Oxydation Buttersäure. 1,5 Grm. Alkohol wurde mit 60 Grm. Wasser, 3,7 Grm. saurem chromsaurem Kali und 6 Grm. Schwefelsäure 3 Stunden am rückfliefsenden Kühler im kochenden Wasserbade erhitzt und das Ganze alsdann fast bis zur Trockne abdestillirt. Aus dem sauren Destillate erhielt man nach dem Neutralisiren mit Silberoxyd eine hinreichende Menge Silbersalz zur Analyse.

1. 0,2820 Grm. hinterliefsen 0,1580 Ag.
2. 0,2920 Grm. gaben 0,2605 CO_2 und 0,0925 H_2O.

Berechnet für buttersaures Silber		Gefunden
C	24,61	24,31
H	3,58	3,51
Ag	55,37	56,03.

Diese Zahlen stimmen hinreichend für buttersaures Silber.

Das Jodür des Alkohols hatte die Eigenschaften des Isobutyljodürs.

Als man 3,6 Grm. des obigen Alkohols nach dem Sättigen mit Wasser vollkommen mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure sättigte, 2 Stunden auf 110° erhitzte, nochmals mit Jodwasserstoffgas sättigte und erhitzte, das Jodür abdestillirte und mit 10 Volumen Wasser geschüttelt hatte, erhielt man 7 Grm. Jodbutyl, welches nach dem Entwässern mit P_2O_5 gänzlich zwischen 119 und 124° überdestillirte.

Die Hauptmenge destillirte zwischen 119 und 121° und dieser Antheil besafs bei + 18° ein spec. Gewicht von 1,62. Auch die Analyse dieses Antheils stimmte mit der Zusammensetzung des Jodbutyls.

1. 0,4250 Grm. gaben 0,5400 AgJd.
2. 0,6145 Grm. gaben 0,5650 CO_2 und 0,2785 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C_4	26,08	25,96
H_9	4,89	5,03
Jd	69,00	68,66.

Nach dem Vorliegenden ist es nicht zweifelhaft, dafs der aus dem normalen Butylamin entstehende Alkohol Isobutylalkohol ist.

Bei dem Zerfallen des salpetrigsauren Normalpropylcarbinolamins geht also die darin enthaltene Gruppe des normalen Propyls gerade so in die Isopropylgruppe über, wie das normale Propylamin unter gleichen Umständen in Isopropylalkohol.

Wir haben diese Umwandlung des normalen Butylalkohols in Isobutylalkohol bereits in einer vorläufigen, vom 20. August 1869 datirten Mittheilung in diesen Annalen angezeigt.

Siebenzehnter Theil.

Reduction der Isobuttersäure zu Isobutylalkohol;

von *Denselben.*

Nachdem die Isobuttersäure auf demselben Wege aus Isopropylalkohol dargestellt werden kann und dargestellt wurde, wie die Buttersäure aus dem normalen Propylalkohol, so wäre die Synthese des Isobutylalkohols auch durch Reduction der Isobuttersäure zu ermöglichen, falls diese sich in solchem Falle der Essigsäure, Propionsäure und normalen Buttersäure analog verhalten würde.

Das relativ gröfste Interesse schien uns die Reduction der Isobuttersäure zu Isobutylaldehyd und zu Isobutylalkohol zu bieten.

Da es sich hier nur um den Beweis der Durchführbarkeit dieser Reactionen handelte und alle Verbindungen bekannt waren, so glaubten wir in diesem Falle von der Verwendung synthetisch dargestellter Isobuttersäure absehen und eine

durch Oxydation von Isobutylalkohol erhaltene Isobuttersäure verarbeiten zu dürfen.

Zur Oxydation diente uns der ganz reine, früher schon (diese Annalen **160**, 238) beschriebene, aus Gährungsproducten abgeschiedene Isobutylalkohol.

Nach vielen vergleichenden Versuchen können wir angeben, dafs man zur Darstellung von Isobuttersäure aus Isobutylalkohol am Besten folgendermafsen verfährt.

Zur Oxydation verwendet man eine 5 pC. Chromsäure enthaltende Lösung von reiner, zuvor krystallisirter Chromsäure in Wasser. Auf 100 CC. dieser Lösung, welche 4,66 Grm. Chromsäure enthielten, setzte man 6,88 Grm. englische Schwefelsäure zu. Die Oxydation wurde durch 7 bis 8 stündiges Erhitzen des in gut verkorkten und verbundenen Champagnerflaschen befindlichen Gemenges im kochenden Wasserbade beendigt. Die gebildete Säure wurde durch so weit als möglich getriebenes Abdestilliren, Neutralisiren des sauren Destillates mit Kalk und Zerlegen des trockenen Kalksalzes mit wasserfreiem Salzsäuregas erhalten. Das Gewicht des so gewonnenen Rohdestillates diente als Mafsstab zur Ermittelung der geeigneten Mengen von Isobutylalkohol und Chromsäurelösung. Nach diesen Versuchen nun giebt man am Zweckmäfsigsten in jede Champagnerflasche 8 Grm. Isobutylalkohol und 420 CC. der obigen Chromsäurelösung.

Man erhält so aus 100 Grm. Isobutylalkohol 49 Grm. Rohsäure, welche circa 30 Grm. Isobuttersäure enthält.

Die rohe Säure siedet zwischen 90 und 152°. Ueber 152° bleibt nur ein sehr geringer Rückstand und nach der ersten Destillation wurde bereits die Hauptmenge als zwischen 145 und 152° siedend erhalten. Diese Fraction nun wurde nach dem gänzlichen Entwässern mit P_2O_5 einer systematischen Fractionirung im Pl. A. Nr. II. unterworfen, worauf die Haupt-

menge bald als eine constant bei 152° siedende Flüssigkeit erhalten wurde.

Da hierbei Lftdr. 736 MM.; Lfttp. + 20°; Nr. I im Dpf. bis + 30°; Angabe 152°; T. d. a. Fd. + 30°; so berechnet sich der c. und r. Sdpkt. wie folgt:

C. A.	150,96	154,11°.
C. f. Dr. . . .	0,90	
C. f. a. Fd. . .	2,25	

Die Isobuttersäure, deren c. und r. Sdpkt. demnach bei 154,11° liegt, ist eine farblose, rein sauer, hintennach der reinen Gährungsbuttersäure ganz gleich riechende Flüssigkeit, vom spec. Gewicht 0,9503 bei + 20°. Sie ist nicht nach allen Verhältnissen in Wasser löslich, sondern erfordert bei + 20° 5 Theile Wasser zur Lösung.

Die Analyse ergab:

1. 0,2790 Grm. gaben 0,5540 CO_2 und 0,2295 H_2O.
2. 0,2410 Grm. gaben 0,4800 CO_2 und 0,1995 H_2O.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	54,54	54,15	54,31
H	9,09	9,14	9,19.

Das *Kalksalz* der Isobuttersäure, welches sich bekanntlich durch seine Löslichkeit in heifsem Wasser von dem Kalksalze der normalen Buttersäure unterscheidet, wurde beim Verdunsten seiner Lösung in schönen, über Schwefelsäure verwitternden Nadeln erhalten. Das Salz erfordert bei + 18° im Mittel zweier Versuche 4,5 Theile Wasser zu seiner Lösung; insofern einmal 2,215 Grm. solcher Lösung 0,404 Grm., das anderemal 5,150 Grm. aber 0,906 Grm. trockenen Rückstand im Wasserbade liefsen. Dem bei 100° getrockneten isobuttersauren Kalke kommt, wie aus der nachfolgenden Analyse hervorgeht, die Formel $3\,[C_4H_7CaO_2] + H_2O$ zu.

1. 0,9285 Grm. gaben 0,4105 Ca_2CO_3.
2. 0,5550 Grm. gaben 0,2390 Ca_2CO_3.
3. 0,4090 Grm. gaben 0,2460 H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
C_{12}	144	—	—	—
H_{22}	23	6,7	6,68	—
Ca_2	60	17,6	17,6	17,2
O_7	112	—	—	—
	339.			

Darstellung von Isobutylaldehyd.

1 Aeq. isobuttersaurer Kalk wird mit $1^1/_2$ Aeq. ameisensaurem Kalk aufs Innigste gemischt und das Gemenge hierauf in Portionen von 10 bis 12 Grm. aus kurzen Stücken Verbrennungsröhren bei möglichst niedriger Temperatur destillirt.

Man erhält aus 100 Grm. isobuttersaurem Kalke 40 Grm. Rohdestillat, welches nach dem Entwässern mit Potasche einer fractionirten Destillation im Pl. A. Nr. II unter Einhaltung der Fractionen: 58 bis 65°; 65 bis 67°; 67 bis 70°; 70 bis 80°; 80 bis 110° und Rückstand unterworfen 16 Grm. nahezu reines Isobutylaldehyd lieferte, welches zwischen 58 und 65° siedet. Erst durch wiederholtes Destilliren dieses Antheiles konnte das reine, zwischen 61 und 63° siedende Aldehyd erhalten werden.

Das *Isobutylaldehyd* ist eine farblose, leicht bewegliche, stark aldehydartig riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,803 bei + 20°. Der c. und r. Sdpkt. liegt bei 60 bis 62°. Bei + 20° erfordert 1 CC. Aldehyd 9 CC. Wasser zu seiner Lösung. Mit saurem schwefligsaurem Natron giebt das Isobutylaldehyd leicht eine krystallinische Doppelverbindung, aus der selbst Kali das Aldehyd unverändert abscheidet. Das Isobutylaldehyd ist also sehr beständig. Von Silberoxyd wird die wässerige Lösung des Isobutylaldehyds mit Leichtigkeit oxydirt.

Die Verbrennung des zwischen 61 und 63° siedenden Antheils ergab Folgendes:

1. 0,2060 Grm. gaben 0,5006 CO_2 und 0,2125 H_2O.
2. 0,2155 Grm. gaben 0,5240 CO_2 und 0,2220 H_2O.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.
C	66,66	66,16	66,31
H	11,11	11,40	11,48.

Umwandlung des Isobutylaldehyds in Isobutylalkohol.

20 Grm. Isobutylaldehyd wurden in 600 Grm. Wasser gelöst und mit 400 Grm. 5 pC. Natrium enthaltendem Amalgam, welches portionenweise zugesetzt wurde, behandelt. Man erhielt so 12 Grm. rohen, zwischen 90 und 107° siedenden Alkohol, der nach dem Entwässern mit Aetzbaryt 7 Grm. zwischen 106 und 107° siedenden wasserfreien Alkohol lieferte.

Diese Fraction hatte alle Eigenschaften des *Isobutylalkohols*. Das spec. Gewicht wurde bei + 19° zu 0,8025 gefunden. Der mit dem Geruche des Gährungsbutylalkohols behaftete Alkohol löste sich bei + 18° in 9 Theilen Wasser klar auf. Die Analyse ergab:

0,1820 Grm. gaben 0,4305 CO_2 und 0,2295 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	64,86	65,96
H	13,51	14,01.

Das aus diesem Alkohol dargestellte *Jodür* vom spec. Gewicht 1,592 bei + 22° ging unter einem Drucke von 734 MM. der Hauptmenge nach bei 118 bis 119° über. Die Analyse führte zur Formel C_4H_9Jd.

1. 0,3910 Grm. gaben 0,4940 AgJd.
2. 0,3515 Grm. gaben 0,4440 AgJd.
3. 0,4555 Grm. gaben 0,4345 CO_2 und 0,2115 H_2O.

	Berechnet	Gefunden 1 u. 3.	2.
C	26,08	26,01	—
H	4,89	5,15	—
Jd	69,02	68,27	68,25.

Bei Oxydation mit Chromsäure endlich entwickelte der Alkohol Anfangs deutlich den Geruch nach Aldehyd, später den Geruch nach Buttersäure.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dafs man es mit Isobutylalkohol zu thun hatte.

Wir haben die hier beschriebene Reduction der Isobuttersäure zu Isobutylalkohol bereits unter dem 1. December 1870 in diesen Annalen angezeigt.

Achtzehnter Theil.

Umwandlung des Isobutylalkohols in Trimethylcarbinol;

von *Ed. Linnemann.*

a) *Bestimmung der Natur des als Ausgangspunkt dienenden Jodbutyls.*

Das zu den nachfolgenden Versuchen verwendete Jodbutyl war das in diesen Annalen **160**, 240 beschriebene und auch dort analysirte, aus Gährungsalkoholen abgeschiedene reine Präparat vom c. und r. Sdpkt. 120,6°.

Da ich bei Reactionen mit diesem Präparate häufig und unerwarteter Weise statt Isobutylderivaten solche des Trimethylcarbinols erhielt, fand ich es für nothwendig, um Mifsdeutungen vorzubeugen, die Natur dieses Jodbutyls durch nachfolgende Versuche festzustellen.

1) *Einwirkung des Jodürs auf trockenes essigsaures Silber.* — 30 Grm. scharf getrocknetes krystallisirtes essigsaures Silber wurden mit 38 Grm. Jodbutyl vermischt. Erst im Wasserbade beginnt die Reaction. Man erhitzt vier Stunden im kochenden Wasserbade, dann ½ Stunde im Oelbade bei

120 bis 125°, d. h. bis zum langsamen Kochen des gebildeten Aethers, der zuletzt mit Wasser abdestillirt, durch Waschen gereinigt und mit P_2O_5 entwässert wurde. Man erhielt 15 Grm. Aether, der nach wenigen Destillationen bei einem Drucke von 736 MM. bei 113 bis 115° überdestillirte. Durch 10stündiges Erhitzen mit möglichst concentrirter Kalilauge in zugeschmolzenen Glasröhren verseift sich der Aether fast vollständig schon im Wasserbade. Der erhaltene, mit Aetzbaryt entwässerte Alkohol, 5 Grm. betragend, ging vollständig zwischen 105 und 107° über, die Hauptmenge bei 107°. 1 CC. Alkohol erforderte bei + 16° 10 CC. Wasser zu seiner Lösung.

Bei Oxydation lieferte dieser Alkohol Buttersäure. 4 Grm. desselben wurden in 50 CC. Wasser gelöst mit 16 Grm. Schwefelsäure und mit 10 Grm. fein gepulvertem saurem chromsaurem Kali versetzt und die erhaltene Buttersäure nach beendigter Oxydation des Alkohols in Silbersalz übergeführt. Der Silbergehalt dieses Salzes stimmte vollkommen mit dem Silbergehalt des buttersauren Salzes überein.

1. 0,3115 Grm. Salz gaben 0,1730 Ag.
2. 0,3860 Grm. Salz gaben 0,2145 Ag.

	Berechnet für buttersaures Silber	Gefunden 1.	Gefunden 2.
Ag	55,37	55,53	55,58.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dafs das untersuchte Jodür *Isobutyljodür* war, und dafs dasselbe, wie Wurtz in seiner Untersuchung des Butylalkohols angiebt, mit *trockenem* essigsaurem Silber den Essigäther des Isobutylalkohols liefert.

2) *Einwirkung des Jodürs auf ein Gemenge von Eisessig und essigsaurem Silber.* — Man erhitzt je 10 Grm. Jodür mit 10 Grm. krystallisirtem essigsaurem Silber und 20 CC. Eisessig drei Stunden im kochenden Wasserbade,

destillirt dann aus demselben so lange wie möglich ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und destillirt neuerdings über freiem Feuer, so lange als noch neben Wasser Aether mit übergeht, vereinigt dann beide Destillate und zieht den leicht flüchtigen Aether ab.

Aus 30 Grm. Jodür wurden so 9,5 Grm. Aether erhalten. Der Aether destillirt gänzlich zwischen 82 und 100° und liefert nach dem Verseifen 5 Grm. mit Potasche entwässerten Alkohol, der zwischen 83 und 100° überging und hier einen geringen Rückstand liefs. Die Fraction 83 bis 100°, mit Aetzbaryt entwässert, fing sofort bei 80° an zu sieden, wobei die Hälfte zwischen 80 und 85° überging, die andere Hälfte aber bis 90°.

Die Fraction 80 bis 85° war nach allen Verhältnissen in Wasser löslich, hatte den charakteristischen Geruch des Trimethylcarbinols und wurde wie dieses in einer Kältemischung fest, obgleich es bei + 4° wieder flüssig wurde.

Bei Einwirkung von Isobutyljodür auf essigsaures Silber bei Gegenwart von Eisessig entsteht demnach bereits eine namhafte Menge von Trimethylcarbinol.

b) *Einwirkung der Haloïdverbindungen des Isobutylalkohols auf Silberoxyd und Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Eisessig.*

1) *Isobutyljodür.* — Das Isobutyljodür erleidet in Berührung mit frisch gefälltem Silberoxyd oder Quecksilberoxyd und Eisessig rasch eine schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnende Zersetzung, bei welcher neben essigsaurem Trimethylcarbinol noch Trimethylcarbinol, durch Brom absorbirbares Butylen und eine kleine Menge von Brom nicht absorbirbares Gas entsteht.

Man verwendet bei dieser Zersetzung am Zweckmäfsigsten Silberoxyd und verfährt folgendermafsen:

Man läfst ein Gemenge von 30 Grm. Isobutyljodür und 20 Grm. Eisessig auf das frisch gefällte und noch feuchte, gut gewaschene Oxyd aus 50 Grm. salpetersaurem Silber tropfen. Man schüttelt gut um und erwärmt, nachdem die erste Reaction vorüber ist und man noch 20 Grm. Eisessig zugesetzt hat, am rückfliefsenden Kühler im Wasserbade, stets bereit, die eintretende heftige Reaction erforderlichen Falls zu mäfsigen.

Nach beendigter Reaction setzt man Wasser zu und destillirt ab, scheidet das Trimethylcarbinol und den Aether aus dem Destillate mit Potasche, verseift in zugeschmolzenen Röhren mit Kalilauge, entwässert den Alkohol und rectificirt ihn aus dem Wasserbade.

Das so erhaltene Trimethylcarbinol ist bereits so rein, dafs es im Kältegemisch sofort erstarrt.

In einem Falle, in welchem alle diese Operationen mit gröfster Sorgfalt ausgeführt wurden, um Verluste zu vermeiden, erhielt ich aus 200 Grm. Isobutyljodür 55 Grm. Trimethylcarbinol und 42 Grm. Butylenbromid.

Butlerow*) erhielt nach seiner Methode aus 100 Grm. Isobutyljodür 10 Liter Butylen und daraus 20 Grm. Trimethylcarbinol. Nach der hier beschriebenen Methode aber erhält man aus 100 Grm. Isobutyljodür direct 27,5 Grm. Trimethylcarbinol, und falls man das gleichzeitig dabei noch auftretende Butylen (10 Grm. oder circa 5 Litern entsprechend) den 42 Grm. Butylenbromid (dasselbe ist Isobutylenbromid, wie später gezeigt wird) nach der Methode von Butlerow verarbeiten wollte, noch 11 Grm. Trimethylcarbinol dazu; im Ganzen also aus 100 Grm. Isobutyljodür 38 Grm. Trimethylcarbinol.

100 Grm. Isobutyljodür liefern aber der Theorie nach nur 40 Grm. Trimethylcarbinol.

Man ersieht daraus, dafs die vorliegende Methode der Darstellung von Trimethylcarbinol jedenfalls die beste ist und sich vortrefflich eignen würde, das interessante Trimethylcarbinol zum Zwecke des Verkaufes darzustellen.

*) Zeitschrift für Chemie 1870, 237.

2) *Isobutylbromür.* — Das zu den nachfolgenden Versuchen verwendete Isobutylbromür war durch Erhitzen von mit gasförmigem Bromwasserstoff gesättigtem Isobutylalkohol dargestellt. Man erhitzt erst zehn Stunden im Wasserbade, dann vier Stunden auf 150°. Das in üblicher Weise gereinigte Bromür ging nach dem Entwässern mit P_2O_5 zwischen 91 und 93° über und erforderte eine sorgfältige fractionirte Destillation im Pl. A. Nr. II, um gänzlich gereinigt zu werden. Dabei wurden die Fractionen 80 bis 85°; 85 bis 90°; 90 bis 91°; 91 bis 91,9°; 91,9 bis 92,2°; 92,2 bis 92,5° und Rückstand eingehalten. Die Hauptmenge destillirte zuletzt wiederholt zwischen 91,9 und 92,2°, also im Mittel bei 92°. Dabei war Ltdr. 743 MM.; Lfttp. + 18°; Nr. I im Dpf. + 20°; T. d. a. Fd. + 30°; Angabe 92°; somit:

C. A. . . . 90,87
C. f. Dr. . . 0,63 } 92,33°.
C. f. a. Fd. . 0,83

Der c. und r. Sdpkt. des *Isobutylbromürs* liegt demnach bei 92,33°; das spec. Gewicht wurde bei + 16° zu 1,2038 gefunden.

Auf Silberoxyd wirkt eine Lösung von Isobutylbromür in Eisessig bei Wasserbadwärme nicht ein.

Bei Anwendung von gefälltem und bei 100° getrocknetem Quecksilberoxyd dagegen ist das Brombutyl nach fünfstündigem Erhitzen im Wasserbade zersetzt.

Man verwendet auf 15 Grm. Brombutyl 30 Grm. Quecksilberoxyd und 30 Grm. Eisessig. Die Abscheidung des gebildeten Aethers und die Gewinnung des Alkohols geschah ganz in der Art wie früher. Auch hier besafs die Fraction 81 bis 85° alle Eigenschaften des Trimethylcarbinols und erstarrte in einem Kältegemisch.

3) *Isobutylchlorür.* — Ich habe dieses Chlorür durch 10stündiges Erhitzen von mit Salzsäuregas gesättigtem reinem Isobutylalkohol auf 100° bereitet.

Ich erhielt so aus 100 Grm. Alkohol 80 Grm. rohes Chlorür und daraus etwa 30 Grm. reines Chlorür als zwischen 67 und 69° siedend.

Das Isobutylchlorür wirkt fast gar nicht auf Silberoxyd oder Quecksilberoxyd und Eisessig ein. Als man 10 Grm. Chlorür zwei Stunden im Wasserbade mit Silberoxyd und Eisessig erhitzt hatte und das Flüchtigste abschied, wurden wieder 7 Grm. Chlorür unverändert erhalten.

Dieses Chlorür destillirte unter Umständen, dafs sich sein c. und r. Sdpkt. auf 68,5° berechnete. Das spec. Gewicht betrug bei + 15° 0,8798. Die Analyse ergab etwas zu wenig Chlor.

1. 0,2935 Grm. gaben 0,5215 AgCl.
2. 0,6250 Grm. gaben 0,9345 AgCl.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
Cl	38,37	37,04	36,98

Ich habe erwähnt, dafs bei Einwirkung von Isobutyljodür auf Silberoxyd und Eisessig ein durch Brom absorbirbares Gas entsteht.

Durch fractionirte Destillation der erhaltenen Bromverbindung im Pl. A. Nr. IV konnte leicht die Hauptmenge derselben als wiederholt zwischen 145 und 148° siedend erhalten werden.

Das der Hauptmenge nach bei 147° siedende Bromid, dessen c. und r. Sdpkt. bei 149,7° liegt und dessen spec. Gewicht bei + 17° zu 1,309 gefunden wurde, war eine farblose, ohne Zersetzung siedende, dem Propylenbromid ähnlich riechende Flüssigkeit, deren Dampf weder zum Husten noch zu Thränen reizte und deren Analyse die Zusammensetzung des Butylenbromids ergab:

1. 0,4285 Grm. gaben 0,7460 AgBr.
2. 0,4585 Grm. gaben 0,7995 AgBr.
3. 0,4910 Grm. gaben 0,8830 CO_2 und 0,4720 H_2O.

	Berechnet $C_4H_8Br_2$	Gefunden 1. u. 3.	2.
C	22,22	21,27	—
H	3,70	3,89	—
Br	74,07	74,08	74,21

Ich habe mich überzeugt, dafs das aus Isobutyljodür mittelst weingeistigem Kali abgeschiedene Butylen mit Brom dieselbe bei 146 bis 148° siedende Verbindung giebt.

Die vorliegende Bromverbindung ist also *Isobutylenbromid.*

e) *Directe Umwandlung von Isobutyljodür in die Chlorverbindung des Trimethylcarbinols.*

Man läfst unter guter Kühlung zu je 24 Grm. Isobutyljodür 17 Grm. Einfach-Chlorjod fliefsen. Die Bereitung des Chlorjods und die Art, wie man beide Substanzen zusammenbringt, habe ich bereits früher bei Umwandlung von Jodpropyl in Chlorpropyl angegeben.

Man übergiefst das Reactionsproduct mit Wasser und destillirt das flüchtige Chlorür ab, welches in bekannter Weise gereinigt und mit P_2O_5 entwässert, durch fractionirte Destillation im Pl. A. isolirt wird, wobei zunächst kleine Mengen höher siedender Antheile, die noch etwas jodhaltig sind, entfernt werden.

So wird die entstandene Chlorverbindung bald als zwischen 46 und 52° siedend erhalten.

Da das normale Chlorbutyl bei 77,9°, das Isobutylchlorür bei 68,5° und, nach Butlerow's Angaben, das Chlorür des Trimethylcarbinols bei 50 bis 52° siedet, so war wohl danach schon kaum ein Zweifel über die Natur der Chlorverbindung.

Zur weiteren Sicherstellung wurde das Chlorür indessen durch Erhitzen mit 5 Volumen Wasser in Alkohol umgewandelt. Nach 6 stündigem Erhitzen im kochenden Wasser-

bade war das Chlorür bis auf eine Spur gelöst, und der gebildete flüchtige Alkohol ging nach dem Entwässern mit Potasche und Aetzbaryt gänzlich unter 82° über.

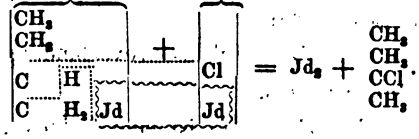
Der erhaltene Alkohol, welcher nach allen Verhältnissen in Wasser löslich war, den charakteristischen Geruch des Trimethylcarbinols besafs, im Kältegemisch erstarrte, um bei circa + 15° wieder zu schmelzen, erwies sich bei der Verbrennung als ein Butylalkohol.

1. 0,2345 Grm. gaben 0,5485 CO_2 und 0,2890 H_2O.
2. 0,2025 Grm. gaben 0,4705 CO_2 und 0,2480 H_2O.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	64,86	63,19	63,36
H	13,51	13,69	13,60.

Das Isobutyljodür wird demnach von Chlorjod nach folgender Gleichung in Trimethylcarbinolchlorür umgewandelt.

Isobutyljodür



Bei dieser Reaction ist die Verschiebung der Wasserstoffatome am Kohlenstoffskelett der Verbindung ganz unverkennbar.

d) *Directe Umwandlung des Isobutyljodürs in die Aminbase des Trimethylcarbinols.*

Man erhitzt 50 Grm. Isobutyljodür mit 42 Grm. trockenem cyansaurem Silber vier Stunden im kochenden Wasserbade, und vermischt die trockene feste Doppelverbindung von Jodsilber und cyansaurem Butyl, aus welcher selbst kochender Weingeist, oder Aether keine organische Substanz auszieht, mit 60 Grm. feingepulvertem Aetzkali. Dieses Gemenge wird in 4 bis 6 Portionen in hinten zugeschmolzenen Verbrennungsröhren, zuerst von vorn nach hinten gelinde bis zum Grau-

werden, dann von hinten nach vorn bis zum Schmelzen erhitzt, und die dabei auftretenden alkalischen Dämpfe in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Man erhielt so trockenes salzsaures Salz:

1. Aus 15 Grm. Isobutyljodür 6 Grm. oder aus 100 Jodür 38 Salz.
2. Aus 50 Grm. Isobutyljodür 14,5 Grm. oder aus 100 Jodür 29 Salz.
3. Aus 50 Grm. Isobutyljodür 13,5 Grm. oder aus 100 Jodür 27 Salz.

Das erhaltene Salz wird zur Entfernung von Salmiak zweimal in möglichst wenig kaltem Alkohol gelöst und die Lösung vom Salmiak abfiltrirt. Zuletzt wird das Salz zur Entfernung von Alkohol nochmals in Wasser gelöst und zur Trockne gebracht.

Man erhält so auf 34 Grm. trockenes salzsaures Butylamin 16 Grm. Salmiak oder auf 1 Aeq. salzsaures Butylamin 4 Aeq. Salmiak. 100 Grm. Isobutyljodür liefern Stickstoff in Form von Ammoniak und Butylamin 4,9 Grm., und sollten 7 Grm. in Form von Butylamin liefern. Demnach geben 100 Grm. Isobutyljodür nicht mehr als 19,7 Grm. salzsaures Butylamin, könnten aber 60 Grm. davon liefern.

Das erhaltene Salz ist die Salzsäureverbindung der Aminbase des Trimethylcarbinols.

Das *Trimethylcarbinolamin* ist eine farblose, leicht bewegliche und sehr flüchtige, beim Verdampfen starke Kälte erzeugende, höchst ammoniakalisch riechende, nach allen Verhältnissen unter Erwärmen in Wasser lösliche Substanz, welche leicht und mit leuchtender Flamme brennt. Potasche und Aetzkali scheiden es aus seiner wässerigen Lösung leicht ab. Mit Aetzkali entwässert siedet es unter einem Druck von 740 MM. bei 45 bis 46°. Das spec. Gewicht wurde bei + 15° zu 0,6987 gefunden.

Da diese Base in ihren Eigenschaften weder mit dem normalen noch mit Isobutylamin übereinstimmt und die Aminbasen, wie aus der nachfolgenden Tabelle hervorgeht, im Durchschnitte circa 53° niedriger sieden, als ihre zugehörigen Jodüre, Butlerow aber den Siedepunkt des Trimethylcarbi-

noljodürs zu 98 bis 99° angiebt, so stimmt somit der für die vorliegende Base beobachtete Siedepunkt überein mit dem Siedepunkt, welchen man nach dieser Regel für das Trimethylcarbinolamin berechnen könnte.

	Siedepunkte:		
	Jodür	Aminbase	Differenz
Aethyl	72	18,7	53,3
Propyl	102,2	49	53,2
Butyl	129,9	76,5	53,4
Isobutyl	120,6	67,5	53,1
Trimethylcarbinol . .	98,5	46	52,5.

Das *salzsaure Trimethylcarbinolamin,* gänzlich verschieden von dem salzsauren Normalbutylamin und dem salzsauren Isobutylamin, stellt eine weifse Krystallmasse dar, die aus durchsichtigen, vierseitigen, mikroscopischen Tafeln besteht. Das Salz schmilzt noch nicht bei 250°, wohl aber in höherer Temperatur. Beim Erkalten und Festwerden vermehrt die geschmolzene Masse ihr Volum nahezu um das Vierfache und verwandelt sich in eine blätterig-krystallinische Masse von sehr losem Gefüge. In höherer Temperatur ist das Salz unter regelmäfsigem Sieden destillirbar, der Dampf desselben brennt leicht mit leuchtender Flamme. Das Salz wird an der Luft feucht, zerfliefst aber nicht und ist auch nicht nach allen Verhältnissen in Wasser löslich; dennoch aber sehr schwer im Wasserbade zur Trockne zu bringen, weil die an der Oberfläche sich bildenden Krusten das Abdunsten des Wassers hindern. 1 Theil trockenes Salz erfordert bei 15° 1,7 Theile Wasser zur Lösung. Die kochend gesättigten wässerigen und alkoholischen Lösungen lassen beim Erkalten einen Theil als weifses, fein krystallinisches Pulver ausfallen.

Zur Analyse wurde das Salz bei 100° durch einen trockenen Luftstrom entwässert.

1. 0,3040 Grm. Salz gaben 0,3950 AgCl.

2. 0,2875 Grm. Salz gaben 0,4630 CO_2 und 0,2965 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	43,38	43,80
H	10,95	11,45
Cl	32,49	32,14.

Durch Eindampfen einer gemengten Lösung von Platinchlorid und diesem Salze, durch Ausziehen des kalten trockenen Rückstandes mit wenig Weingeist, durch nachheriges gänzliches Lösen des Rückstandes in kaltem Weingeist und Verdunstenlassen der Lösung wurde die Platindoppelverbindung als gelbes Pulver erhalten. Zur Analyse wurde es im Wasserbade getrocknet.

0,4055 Grm. hinterliefsen 0,1415 Pt.

	Berechnet für salzsaures Butylaminplatinchlorid	Gefunden
Pt	35,3	34,89.

Bei Zersetzung des salpetrigsauren Salzes dieser Base wurde nichts Anderes als Trimethylcarbinol erhalten.

Der zweckmäfsig entwässerte Alkohol siedet zwischen 80,5 und 83° und bleibt bis +16° fest.

Ich lasse schliefslich die Analyse dieses Alkohols hier folgen:

1. 0,2975 Grm. gaben 0,6940 CO_2 und 0,3635 H_2O.
2. 0,2470 Grm. gaben 0,5785 CO_2 und 0,3025 H_2O.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	64,86	63,62	63,85
H	13,51	13,57	13,60.

e) *Umwandlung des Isobutylamins in Trimethylcarbinol.*

Ich habe für die nachfolgenden Versuche das Isobutylamin nach der Angabe, welche Wurtz in seiner Untersuchung über den Butylalkohol mittheilt, dargestellt, d. h. also durch Destillation eines Gemenges von isobutylschwefelsaurem Kali mit cyansaurem Kali und durch nachheriges Kochen des Destillats mit weingeistigem Kali.

Versetzt man 100 Grm. Isobutylalkohol vorsichtig unter Vermeidung starker Erhitzung mit einem gleichen Volum eng-

lischer Schwefelsäure, läfst 12 Stunden stehen, vermischt mit Wasser, neutralisirt mit einer gesättigten Lösung von Potasche unter Zusatz von so viel Wasser, als zur vollständigen Sättigung der bald teigig werdenden Masse erforderlich ist (zweifache Verdünnung, wie Wurtz anräth, genügt nicht), filtrirt die immer noch teigig erstarrte Masse und preſst den Rückstand aus, so erhält man durch Destillation der abfiltrirten Lösung 12 Grm. unveränderten Butylalkohol. Durch Ausziehen des im Wasserbade getrockneten Preſsrückstandes und des im Wasserbade eingedampften Destillationsrückstandes mit kochendem Weingeist erhält man 125 Grm. im Wasserbade getrocknetes isobutylschwefelsaures Kali, d. i. $^1/_3$ der theoretisch berechneten Menge.

Die Eigenschaften des isobutylschwefelsauren Kali's stimmen mit den darüber von Wurtz gemachten Angaben überein. Aus kochendem Weingeist umkrystallisirt stellt es seidenglänzende, luftbeständige Nadeln vor.

0,3370 Grm. lufttrockenes Salz lieſsen beim Glühen 0,1530 Rückstand, der als schwefelsaures Kali betrachtet 20,43 pC. K entspräche. Das Salz $C_4H_9KSO_4$ enthält 20,35 pC.

Zur Darstellung von Isobutylamin wurden 125 Grm. butylschwefelsaures Kali mit 65 Grm. cyansaurem Kali innigst vermischt destillirt und die weingeistige Lösung des Destillats 5 Stunden lang am rückflieſsenden Kühler mit einer alkoholischen Lösung von 60 Grm. Aetzkali gekocht und hierauf abdestillirt. Das mit Salzsäure neutralisirte Destillat lieferte 0,8 Grm. in Weingeist unlöslichen Salmiak und 27 Grm. lösliches salzsaures Butylamin. Aus diesem Salze wurde in bekannter Weise mittelst Aetzkali die Base abgeschieden und entwässert. Man erhält demnach aus 100 Grm. Isobutylalkohol 9 Grm. reines Isobutylamin.

Das *Isobutylamin* ist eine farblose, stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,7357 bei $+15^0$. Es

siedet unter einem Drucke von 743 MM. zwischen 65,8 und 68,3°, beim Normaldruck demnach im Mittel etwa bei 67,5°. Es ist nach allen Verhältnissen Anfangs unter Erwärmen in Wasser löslich. An der Luft werden kleine Mengen bald unter Bildung eines krystallisirten kohlensauren Salzes fest.

Das *salzsaure Isobutylamin* bleibt beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung im Wasserbade als weifse, leicht und vollständig an der Luft zerfliefsende Salzmasse zurück. Es ist so löslich auch in kaltem Weingeist, dafs heifs gesättigte Lösungen beim Erkalten nicht krystallisiren. Eine weingeistige Lösung in der Wärme verdunstet hinterläfst eine Masse, die erst bei starker Vergröfserung unregelmäfsig geformte Nadeln erkennen läfst, die bald gerade oder gebogen, bald platt oder haarförmig und meist zu Büscheln vereinigt sind.

1 Grm. Salz löst sich bei + 15° bereits in 0,73 Grm. Wasser leicht auf. Das Salz schmilzt bei 160° und erstarrt zu einer strahlig-krystallinischen Masse von Perlmutterglanz.

Das Platindoppelsalz wird wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser leicht in goldgelben glänzenden Schüppchen erhalten, wenn man die concentrirte Lösung des salzsauren Isobutylamins mit Platinchlorid versetzt. Aus kochendem Weingeist krystallisirt es in mikroscopischen rhombischen Tafeln.

0,8975 Grm. hinterliefsen 0,1895 Pt, entsprechend 35,09 pC. Die Rechnung verlangt 35,30 pC.

Alle diese Eigenschaften beweisen zur Genüge die Verschiedenheit dieser Base von dem Trimethylcarbinolamin und dem normalen Butylamin. Da diese Base um 53° niedriger siedet, als das Isobutyljodür, so dürfte ihre Natur als Isobutylamin sichergestellt sein.

Je 11 Grm. des salzsauren Isobutylamins wurden mit 16 Grm. salpetrigsaurem Silber zersetzt und die Lösung des salpetrigsauren Isobutylamins zur Trockne destillirt. Aus dem Destillate wurde der Alkohol in mehrfach beschriebener Weise

abgeschieden. Ich erhielt aus 22 Grm. salzsaurem Isobutylamin 7,3 Grm. mit Potasche entwässerten und zwischen 81 und 96° siedenden Alkohol. Nach dem Entwässern mit Aetzbaryt und nach einigen Destillationen konnte die Hauptmenge als Fraction 81 bis 83° und 83 bis 85° erhalten werden.

Beide Fractionen besafsen den Geruch des Trimethylcarbinols, waren nach allen Verhältnissen in Wasser löslich und wurden in einem Kältegemisch fest, obgleich sie bei circa + 2° wieder flüssig wurden.

Diese Eigenschaften weisen mit Bestimmtheit auf Trimethylcarbinol hin, zumal beide Fractionen die Zusammensetzung des Butylalkohols hatten, für welchen die nachfolgenden Analysen genügend stimmen.

1. Fraction 81 bis 83°: 0,1680 Grm. gaben 0,3930 CO_2 und 0,2160 H_2O.
2. Fraction 83 bis 85°: 0,2085 Grm. gaben 0,4900 CO_2 und 0,2575 H_2O.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.
C	64,86	63,79	64,09
H	13,51	14,29	13,72

Ich glaube durch das Vorliegende den Beweis geliefert zu haben, dafs bei der Zersetzung des salpetrigsauren Isobutylamins, analog der Bildung von Isopropylalkohol aus normalem Propylamin und analog der Bildung von Isobutylalkohol aus normalem Butylamin, Trimethylcarbinol entsteht.

Man kann also, so weit die Erfahrung bis jetzt reicht, den Satz aufstellen:

Bei Zersetzung der salpetrigsauren Monaminbasen entsteht, so lange die Natur der Base die Neubildung einer Methylgruppe zuläfst, stets ein Derivat, welches *einmal die Methylgruppe mehr* enthält, als die ursprüngliche Aminbase.

f) *Das reine Trimethylcarbinol.*

Das reine Trimethylcarbinol ist eine farblose dickliche, eigenthümlich riechende, in Wasser nach allen Verhältnissen lösliche, mit rufsender Flamme brennende Flüssig-

keit, vom spec. Gew. 0,7792 bei + 37°. Der c. und r. Sdpkt. liegt bei 82,94°. Das reine Trimethylcarbinol erstarrt leicht unter + 20. In feinen Glasröhrchen erwärmt fing die feste Substanz bei + 23° an zu schmelzen und war bei + 24° gänzlich geschmolzen. Eine gröfsere Menge festes reines Trimethylcarbinol in Wasser von + 25° gestellt zeigte im Beginn des Schmelzens + 23° und als eben Alles geschmolzen war eine Temperatur von + 24°. Der Schmelzpunkt liegt demnach zwischen + 23 und 24°. Das Trimethylcarbinol bleibt häufig noch bei Temperaturen unter seinem Schmelzpunkt flüssig; das Hineinwerfen eines Stückchens feinen Platindrahtes oder Erschüttern bewirkt häufig alsdann plötzliches Erstarren. Diese Substanz krystallisirt zuweilen in ganz ausgezeichnet schönen und grofsen säulenartigen Krystallen, wie schon von Butlerow gerühmt wurde.

Die Verbrennung des reinen Trimethylcarbinols ergab mir folgende Resultate :

1. 0,2305 Grm. gaben 0,5440 CO_2 und 0,2830 H_2O.
2. 0,2390 Grm. gaben 0,5650 CO_2 und 0,2950 H_2O.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.
C	64,86	64,38	64,47
H	13,51	13,62	13,71.

Reinigung. Butlerow giebt zum Zwecke der Entwässerung des Trimethylcarbinols die Anleitung, dasselbe mit Chlorcalcium zu verbinden und die erhaltene Verbindung im Wasserbade zu zersetzen, wobei das entwässerte Product leicht abdestillire.

Diese Angabe mufs indefs dahin berichtigt werden, dafs das Trimethylcarbinol nur mit solchem Chlorcalcium, welches bereits an der Luft so viel Wasser angezogen hat, dafs es bei 100° klumpt, eine derartig lose Verbindung eingeht, welche bei Wasserbadwärme wieder zersetzt wird. Der alsdann

abdestillirende Alkohol ist aber nicht wasserärmer, als er zuvor war.

Mit frisch und vollständig entwässertem Chlorcalcium verbindet sich das Trimethylcarbinol erst bei gelindem Erhitzen, indem das Chlorcalcium im Alkohol schmilzt, und das Ganze dann unter sehr starker Erhitzung erstarrt. Hat man auf 2 Aeq. mit Potasche gänzlich entwässertes Trimethylcarbinol mindestens 1 Aeq. Chlorcalcium genommen, so erhält man eine feste Masse, welche im Wasserbade erwärmt kein Trimethylcarbinol abgiebt, sondern erst bei 150°; man muſs sogar bis auf 200° erwärmen, bis man allen Alkohol wieder erhalten hat. Unter diesen Umständen geht das Trimethylcarbinol unter Verlust von Wasser theilweise in Aether über, welcher sich auf Zusatz von Wasser zu den zuerst übergehenden Theilen als leichte Schicht absondert. Das Chlorcalcium ist also in dieser Weise nicht zu verwerthen.

Ich habe deshalb zur Entwässerung des durch Einwirkung von Isobutyljodür auf Silberoxyd und Eisessig erhaltenen Alkohols Aetzbaryt verwendet.

Ich erhitzte zunächst den mit Potasche entwässerten Alkohol mit $^1/_2$ Volum gepulvertem Aetzbaryt am rückfliefsenden Kühler 10 Stunden im Wasserbade, indem ich das Ganze stets in gelindem Sieden erhielt, und destillirte hierauf den Alkohol ab. Nun wurde das Destillat nochmals 24 Stunden in zugeschmolzenen, horizontal liegenden Glasröhren mit $^1/_2$ Volum gepulvertem Aetzbaryt 24 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt.

Nun erst wurde der abdestillirte Alkohol im Pl. A. Nr. II auf das Sorgfältigste fractionirt, wobei die Fractionen 81 bis 85°, 85 bis 90°, 90 bis 95°; 95 bis 100°; u. Rückstand eingehalten wurden. Nach circa sechs Destillationen hatte man von 100 Grm. rohem Alkohol 74 Grm. Fract. 81 bis 85°; 6 Grm. Fract. 85 bis 100° und 12 Grm. Fract. über 100° erhalten.

Die Fraction über 100° war im Wesentlichen Isobutylalkohol, woraus hervorgeht, daſs bei Einwirkung von Isobutyl-

jodür auf Eisessig und Silberoxyd ein kleiner Theil des Jodürs sich der Isomerisirung entzieht. Die Fraction 81 bis 85° wurde nun nochmals mit gepulvertem Aetzbaryt vermischt, mehrere Wochen in zugeschmolzenen Glasröhren in die Sonne gelegt, wobei die Röhren durchschnittlich täglich mehrere Stunden sich auf 30 bis 40° erhitzten. Während dieser Zeit wurde häufig umgeschüttelt. Bei der nun folgenden fract. Dest. im Pl. A, Nr. II wurden folgende Fractionen eingehalten, wobei sich das Verhältnifs der einzelnen Fractionen bald folgendermafsen herausstellte:

unter 80,5° sehr wenig; 80,5 bis 81,1° 6 Grm.; 81,1 bis 81,25° 4 Grm.; 81,25 bis 81,5° 36 Grm.; 81,5 bis 81,9° 3 Grm.; 81,9 bis 82,2° 4 Grm.; über 82° 4 Grm.

Die Hauptfraction 81,25 bis 81,5° war sechsmal destillirt worden, ohne sich weiter zu zerlegen. Bei den letzten Destillationen mufste das Kühlwasser 30 bis 50° haben, weil der Alkohol sonst in der Kühlröhre erstarrte. Der oben angegebene c. und r. Sdpkt. berechnet sich aus folgenden Daten:

Ltdr. 737 MM.; Lttp. + 20°; Nr. II im Dpf. bis + 5°; Nr. II zeigt an im Mittel 81,37°; T. d. a. Fd. + 27°.

C. A. 81,45
C. f. Dr. 0,85 } 82,94°
C. f. a. Fd. 0,64

Ueberblickt man die hier mitgetheilten Umwandlungen von Isobutylalkohol in Trimethylcarbinol und erinnert sich noch der von Butlerow beschriebenen Umwandlung von Isobutylen mittelst Jodwasserstoff oder Schwefelsäure in Trimethylcarbinol, so mufs man erkennen, dafs der Uebergang von Isobutylderivaten zu solchen des Trimethylcarbinols ganz aufserordentlich leicht und häufig stattfindet.

Es liegt nahe, diese Thatsache mit der Leichtigkeit, mit welcher Isobutylderivate in Isobutylen übergehen, in Verbindung zu bringen, und manche der von mir beschriebenen Umwandlungsfälle als mit der von Butlerow mitgetheilten

Umwandlungsmethode identisch zu halten, indem z. B. nach dieser Ansicht bei Einwirkung von Isobutyljodür auf Silberoxyd und Eisessig zuerst Isobutylen entstehe, welches sich dann im Entstehungsmomente mit dem Eisessig zu dem Essigäther des Trimethylcarbinols vereinige.

Es spricht Manches dafür. So die Thatsache, dafs bei dieser Reaction gleichzeitig Isobutylen frei wird, welches gewissermafsen der der Absorption durch die Essigsäure entgangene Theil des zuerst gebildeten Isobutylens wäre. Gleichzeitig spricht aber die Thatsache, dafs unter den Einwirkungsproducten viel freies Trimethylcarbinol auftritt und nur relativ wenig Essigäther entsteht, dagegen.

Vorderhand könnten solche Interpretationen nur theoretische sein, denn der nähere Verlauf der Reaction entzieht sich zur Stunde noch einer directen controlirenden Beobachtung.

Jedenfalls aber werden einzelne der hier von mir beobachteten Reactionen mit Bestimmtheit auf die Thatsache hinweisen, dafs sehr häufig bei chemischen Reactionen, neben der typischen Umsetzung von Atom gegen Atom oder Atomgruppen gegen Atomgruppen, noch ein anderer Vorgang, gleichsam mehr im Innern des Molecüls stattfindet, der in einer Verschiebung der Wasserstoffatome am Kohlenstoffskelett der Verbindung besteht, in Folge welcher Verschiebung häufig die Neubildung einer Methylgruppe im Rahmen der aus der Reaction hervorgehenden Substanz stattfindet.

Diese Isomerisirung während der Reaction verhindert einen folgerichtigen Schlufs aus der als bekannt angenommenen Lagerungsformel der Muttersubstanz auf die Lagerungsformel des Derivats zu ziehen.

Die Frage, ob während einer Reaction eine Isomerisirung stattgefunden habe oder nicht, wird also in Zukunft viel eingehender untersucht werden müssen, als man dies seither gethan hat.

Neunzehnter Theil.

Rückbildungen in der Tetrylreihe;

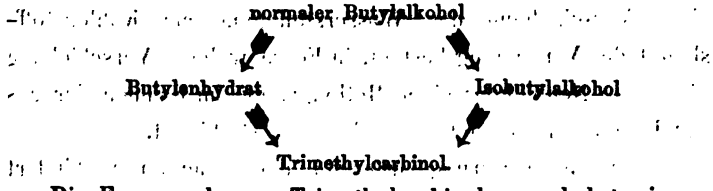
von *Demselben.*

Nach den seither von mir mitgetheilten Umwandlungen bildet der normale Butylalkohol, der *methylärmste* Butylalkohol, gewissermafsen die Muttersubstanz für die anderen isomeren Tetrylalkohole, die alle leicht aus ihm erhalten werden können.

Einerseits geht das Butylen des normalen Butylalkohols nachgewiesenermafsen, und das aus dessen Butylenbromid darstellbare Keton höchst wahrscheinlich, in Butylenhydrat über, dessen Aminbase zweifellos in Trimethylcarbinol übergeführt werden kann.

Anderseits liefert das normale Butylamin Isobutylalkohol, der gleichfalls unter zahlreichen Umständen schliefslich Trimethylcarbinol bildet.

Die Umwandlung gelingt also leicht vom methylärmsten Tetrylalkohol successive zu den methylreicheren Tetrylalkoholen in der Richtung der Pfeile des nachfolgenden Schema's:



Die Frage, ob vom Trimethylcarbinol umgekehrt einerseits Wege zum Isobutylalkohol oder anderseits zum Butylenhydrat und von beiden zum normalen Butylalkohol führen, bietet schon an und für sich viel Interesse. Sollte sich aber die Frage bejahen, so würden die Methoden, welche die Lösung der Frage ermöglichen, für die Synthese von Isomeren bei den kohlenstoffreicheren Gliedern von hoher Bedeutung.

In dem nachfolgenden Abschnitte wird vorderhand der Weg zur Rückbildung von Isobutylalkohol aus Trimethylcarbinol gezeigt werden.

Im Uebrigen stehen zur Zeit also noch manche Lücken offen, welche sich vielleicht bei näherer Untersuchung der gechlorten und gebromten Derivate der verschiedenen Butylwasserstoffe schliefsen werden.

Da der Butylwasserstoff seinem Baue nach die Methylgruppe mindestens zweimal enthalten mufs und äufserstenfalls nur dreimal enthalten kann und eine Isomerie für beide Fälle mindestens nicht wahrscheinlich ist, so wird man zwei Butylwasserstoffe erhalten.

Der erste Butylwasserstoff, welcher zweimal die Methylgruppe enthält und zugleich identisch mit dem Diäthyl oder Propylmethyl ist, welcher sowohl bei Hydrogenisirung des normalen Jodbutyls, wie des Jodürs aus Butylenalkohol erhalten werden wird, liefert beim Behandeln mit Chlor, wie aus den fragmentarischen Versuchen von Schoyen *), hervorzugehen scheint, normales Chlorbutyl.

Das wäre also der Weg, welcher vom Butylenhydrat zum normalen Butylalkohol führen wird.

Der zweite Butylwasserstoff, welcher dreimal die Methylgruppe enthält, und sowohl bei Hydrogenisirung des Isobutyljodürs, wie auch des Jodürs aus Trimethylcarbinol entstehen sollte, welcher zugleich identisch mit Isopropylmethyl wäre, dürfte beim Behandeln mit Chlor oder Brom voraussichtlich leider nichts Anderes als wieder Isobutylderivate liefern, so dafs hier höchstens ein neuer Weg vom Trimethylcarbinol zum Isobutylalkohol gewonnen wäre.

*) Diese Annalen **190**, 233.

Offen bliebe demnach die Frage der Umwandlung des Isobutylalkohols in normalen Butylalkohol und mittelbar durch diesen die Umwandlung in Butylenhydrat.

Die Versuche „Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern" sind also mit dem nachfolgenden Abschnitte noch nicht abgeschlossen, sondern werden in der angedeuteten Richtung, zunächst zum Zwecke einer Vervollständigung der Rückbildungen in der Tetrylreihe, fortgesetzt werden.

Erst wenn diese Lücken geschlossen, darf man mit Aussicht auf Erfolg an die Darstellung der Pentylalkohole denken.

Einzelne Pentylalkohole sind zwar schon nach der einen oder der anderen Methode künstlich erhalten worden; aber erst wenn die Wege von dem einzig in beliebiger Menge zugänglichen Pentylalkohol, die Methoden zur Umwandlung des Gährungsamylalkohols in seine sämmtlichen Isomeren bekannt sein werden, wird die Untersuchung der sämmtlichen Pentylalkohole praktisch durchführbar sein.

Mit Hülfe der Umwandlung der Fettsäuren in Aldehyd und Alkohol oder in Anhydrid und Alkohol kann also, da die Möglichkeit vorliegt, jeden Alkohol in eine um 1 Atom Kohlenstoff reichere Fettsäure überzuführen, der regelmäfsige Aufbau der normalen Alkohole bewirkt werden, und so wurde z. B. bis jetzt bereits der normale Pentylalkohol bereitet; zur Darstellung anderer oder sämmtlicher Pentylalkohole reicht aber diese Methode allein nicht aus.

Dagegen lassen die bis jetzt gemachten anderweitigen Erfahrungen in Bezug auf Isomerisirung des normalen Propylalkohols und der Butylalkohole bereits die Möglichkeit zu, nicht nur aus dem normalen Amylalkohol, sondern auch aus dem zugänglicheren Gährungsamylalkohol eine Mehrzahl von Pentylalkoholen darzustellen. Von besonderer Wichtigkeit ist

es hier, dafs sich die Methode Schorlemmer's für die Amylwasserstoffe bereits viel praktischer gestaltet, da diese Kohlenwasserstoffe, wenn auch sehr flüchtige, so doch bereits schon flüssige Substanzen vorstellen und die Idee nahe liegt, statt Chlor das flüssige Brom zu verwenden und die Operation hierbei in zugeschmolzenen Röhren vorzunehmen.

So wie heute das Verhalten des salpetrigsauren Normalbutylamins den einzigen Weg abgiebt, um vom normalen Butylalkohol zum Isobutylalkohol zu gelangen, so werden auch die anderen zwischen den verschiedenen Tetrylalkoholen bestehenden Beziehungen, wie ich solchen in meinen seitherigen Untersuchungen nachgeforscht habe, in ihrer Anwendung auf die Pentylalkohole für die Synthese dieser Alkohole von grofser Bedeutung sein; und ich glaube, dafs bei diesem Anlafs der Werth dieser Beziehungen erst recht hervortreten wird.

Zwanzigster Theil.

Rückbildung von Isobutylalkohol aus Trimethylcarbinol;

von *Ed. Linnemann* und *V. von Zotta.*

Früher hat schon Butlerow gefunden, dafs aus dem Butylen des Trimethylcarbinols durch Einwirkung von unterchloriger Säure ein Chlorhydrat erhalten werden kann, welches beim Behandeln mit Natriumamalgam Isobutylalkohol liefert.

Die nachfolgenden Versuche lehren noch einen anderen, nicht weniger interessanten Weg zur Rückbildung von Isobutylalkohol aus Trimethylcarbinol kennen.

Es wird hier aus dem Butylenbromid des Trimethylcarbinols direct Isobutylaldehyd erhalten.

Die physikalische und chemische Gleichheit des Butylens aus Isobutylalkohol und aus Trimethylcarbinol hat Butlerow nachgewiesen, somit können diese beiden Butylene auch nur ein und dieselbe Bromverbindung geben, welche zugleich auch identisch sein mufs mit dem einfach-gebromten Bromür des Trimethylcarbinols, da dieser Substanz unter allen Umständen die nachfolgende, mit der Formel des Isobutylenbromids identische Formel zukommen mufs :

$$CBr \cdot \begin{cases} (CH_3)_2 \\ CH_2 \cdot Br. \end{cases}$$

Noch mehr; auch das einfach-gebromte Isobutylenbromid ist identisch mit diesem Butylenbromid, dem bei 149° siedenden Butylenbromid.

Zwar erhält man keine Spur einer einfach-gebromten Substanz, wenn man Brom auf Isobutylbromür einwirken läfst. Bei 10 bis 15stündigem Erhitzen auf 150° entsteht unter diesen Umständen fast ausschliefslich nur zweifach-gebromtes Isobutylbromür neben einer entsprechenden Menge von unzersetztem Isobutylbromür. Das zweifach-gebromte Isobutylbromür siedet bei 214 bis 218°, wie wir nebenbei bemerken wollen, und die Analyse ergab uns Folgendes :

1. 0,528 Grm. gaben 1,010 AgBr.
2. 0,538 Grm. gaben 1,031 AgBr.

		Gefunden	
	Berechnet	1.	2.
Br	81,35	81,38	81,52.

Wohl aber bildet sich Isobutylenbromid, wenn man Brom auf Isobutyljodür einwirken läfst; man erhält es, wenn auch nicht gerade in grofser Menge, da auch hier leicht bromreichere Producte entstehen, als zwischen 146 und 150° siedend. Wir bemerken hier ausdrücklich auf Grundlage von Versuchen, dafs diese Bromverbindung wirklich identisch mit Isobutylenbromid war. Sie gab vor Allem wie dieses bei 16stündigem Erhitzen mit 20 Volumen Wasser Isobutylaldehyd.

Eine kleine Menge Silbersalz, welches wir aus dem so erhaltenen Aldehyd gewonnen, zeigte die Zusammensetzung des buttersauren Silbers:

1. 0,3625 Grm. gaben 0,2000 Ag.
2. 0,5410 Grm. gaben 0,2990 Ag.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.
Ag	55,37	55,17	55,26.

Die bei 146 bis 150° C. siedende, durch Einwirkung von Brom auf Isobutyljodür dargestellte, somit mit dem Isobutylenbromid identische Bromverbindung ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

1. 0,3725 Grm. gaben 0,6490 AgBr.
2. 0,4720 Grm. gaben 0,8240 AgBr.
3. Von anderer Darstellung 0,6745 Grm. gaben 1,2130 AgBr.
4. „ „ „ 0,3340 Grm. gaben 0,2355 CO_2 und 0,1115 H_2O.

	Berechnet ($C_4H_8Br_2$)	Gefunden 1.	2.	3. u. 4.
C	22,22	—	—	19,22
H	3,70	—	—	3,72
Br	74,07	74,13	74,28	76,52.

Diefs Alles, d. h. vor Allem die Identität des Butylenbromids aus Isobutylalkohol und aus Trimethylcarbinol vorausgeschickt, sei erwähnt, dafs wir uns zu unseren Versuchen Butylenbromids bedienten, welches aus Isobutyljodür bereitet war, was indessen unserer Idee, nach welcher wir in den nachfolgenden Versuchen eine Rückbildung von Isobutylalkohol aus Trimethylcarbinol erblicken, nach dem Gesagten keinen Abbruch thut.

Die Zersetzung, welche das Isobutylenbromid bei 24stündigem Erhitzen auf 150 bis 160° mit 10 bis 20 Volumtheilen Wasser erleidet, findet nach folgender Gleichung statt:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2\\CBr\\CH_2Br\end{matrix} + H_2O = 2\,BrH + \begin{matrix}(CH_3)_2\\CH\\CHO.\end{matrix}$$

Es bildet sich also Bromwasserstoff und Isobutylaldehyd. Ein Blick auf die Formel des Isobutylenbromids und des Isobutylaldehyds zeigt die bei dieser Reaction stattfindende auffallende Wasserstoffverschiebung, so dafs sich also auch hier die Tendenz zur Vervollständigung nahezu fertiger Methylgruppen erkennen läfst.

Das Isobutylen war nach Butlerow's Angaben aus nahezu reinem Isobutylalkohol bereitet. Die durch Auffangen des Gases in kalt gehaltenem Brom erhaltene Bromverbindung destillirte zwischen 95 und 230°; bald wurde jedoch die Hauptmenge als zwischen 146 und 150° siedend erhalten. Das aus dieser Fraction gewonnene reine Isobutylenbromid war eine farblose, beim Einathmen nicht reizende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,798 bei + 14°, welche unter einem Drucke von 737 MM. bei 148 bis 149° destillirte.

Bei Anwendung von 15 bis 20 Volumtheilen Wasser und bei 15 bis 16stündigem Erhitzen auf 150 bis 160° ist die Lösung des Bromids fast gänzlich erreicht und es hat sich nur sehr wenig Zersetzungsproduct des zuerst gebildeten Aldehyds gebildet. Dieses kann sehr leicht gewonnen werden, da es als eine so flüchtige Substanz beim Destilliren des Röhreninhaltes zuerst übergeht, auf dem Destillate theilweise schwimmt und mit Potasche abscheidbar ist. Die Gesammtmenge des Aldehyds ging nach dem Entwässern mit Potasche gänzlich zwischen 60 und 68° über, die Hauptmenge bei 62 bis 65°. Wir erhielten aus 23 Grm. Isobutylenbromid 2 Grm. vollkommen reines Isobutylaldehyd, statt 7 Grm., die zu erwarten waren.

Das zwischen 62 und 65° Uebergegangene war eine farblose, stark aldehydartig riechende Flüssigkeit, welche sich bei + 15° in 10 Volumtheilen Wasser löste. Die wässerige Lösung hatte alle Eigenschaften einer Aldehydlösung. Die Analyse ergab :

1. 0,2155 Grm. gaben 0,5280 CO_2 und 0,2270 H_2O.
2. 0,1320 Grm. 0,3210 CO_2 und 0,1360 H_2O.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.
C	66,66	66,19	66,31
H	11,11	11,85	11,44

Die hier angeführten Eigenschaften des erhaltenen Aldehyds stimmen vollkommen überein mit den Eigenschaften, wie wir sie früher für aus Isobuttersäure dargestelltes Isobutylaldehyd angegeben haben.

Beim Erwärmen des in Wasser gelösten Aldehyds mit Silberoxyd verschwindet schon in wenigen Minuten der Aldehydgeruch und das Silbersalz, welches wir so erhielten, glänzende breite Nadeln, besafs bei 100° getrocknet die Zusammensetzung des buttersauren Silbers:

1. 0,2010 Grm. gaben 0,1115 Ag.
2. 0,4100 Grm. gaben 0,3597 CO_2 und 0,1395 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	24,61	23,93
H	3,58	3,78
Ag	55,35	55,47.

Um endlich das für die Isobuttersäure so characteristische Kalksalz darzustellen, zersetzten wir eine neue Menge Isobutylenbromid, versetzten den Röhreninhalt direct mit einem Ueberschufs an Silberoxyd und liefsen das Filtrat krystallisiren. Das krystallisirte Silbersalz wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die erhaltene freie Buttersäure mit reinem kohlensaurem Kalk neutralisirt. Das erhaltene Kalksalz krystallisirte in büschelförmig vereinigten Nadeln.

Die Löslichkeit des Salzes, in der Weise wie früher angegeben bestimmt, ergab, insofern 2,072 Grm. bei + 18° gesättigter Lösung 0,4122 Grm. Salz als Wasserbadrückstand liefsen, dafs 1 Th. Salz bei + 18° 4,03 Th. Wasser zur Lösung erfordere.

Frühere Bestimmungen mit reinem isobuttersaurem Kalk ergaben die Löslichkeit desselben bei + 18° zu 4,4 Th. Wasser auf 1 Th. Salz; für normalen buttersauren Kalk aber 3,5 Th. Wasser auf 1 Th. Salz bei + 18°.

Die Analyse des im Wasserbade getrockneten Kalksalzes endlich führte zur Formel : $3[C_4H_7CaO_2] + H_2O$, während bekanntlich dem normalen buttersauren Kalk unter diesen Umständen eine andere Formel zukommt. In Uebereinstimmung mit den anderweitigen Beobachtungen erwies sich das vorliegende Kalksalz auch durch sein Verhalten beim Erhitzen der kalt gesättigten Lösung als isobuttersaurer Kalk; die Lösung erstarrte nicht.

Die Analyse ergab :

1. 0,549 Grm. Salz gaben 0,1485 Ca_2CO_3.
2. 0,4697 Grm. gaben 0,2855 H_2O und 0,7420 CO_2 *).

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	42,77	43,08
H_{22}	23	6,78	6,75
Ca_3	60	17,69	17,02
O_7	112	—	—
	329.		

Die Analyse dieses Kalksalzes im Vereine mit den anderweitigen Eigenschaften desselben entscheidet über die Natur der Säure als Isobuttersäure.

Aus dem Isobutylenbromid wird demnach bei Zersetzung mit Wasser Isobutylaldehyd erhalten.

An anderer Stelle zeigten wir aber, dafs dieses Aldehyd durch Natriumamalgam in Isobutylalkohol übergeht, und somit mufs in den vorliegenden Reactionen eine Rückbildung von Isobutylalkohol aus Trimethylcarbinol erblickt werden.

Lemberg, den 25. November 1871.

*) Bei anhaltendem Schmelzen des chromsauren Blei's.

Ueber Siedepunktsdifferenzen;

von *Eduard Linnemann.*

(Eingelaufen den 2. December 1871.)

Zu einer Zeit, als man noch mit Recht die Annahme machen durfte, die Siedepunktsbeobachtungen könnten sich bei sonst tadelloser Ausführung in Folge Unregelmäfsigkeit des Siedens oder in Folge der sogenannten Ueberhitzungserscheinungen bis zu 5° C. von den wahren und wirklichen Siedepunkten entfernen, glaubte H. Kopp in einer Reihe von Experimentaluntersuchungen, welche durch ihren didactischen Werth für die Wissenschaft stets das hohe Ansehen, welches sie geniefsen, behaupten werden, den Beweis gefunden zu haben für die theoretische Annahme:

Die Siedepunktsdifferenzen innerhalb einer homologen Reihe seien sich von Glied zu Glied gleich.

Aus dieser Annahme folgte ferner eine Reihe von Gesetzen über Siedepunktsregelmäfsigkeiten, von welchen insbesondere der Satz hervorgehoben sein mag, dafs *den isomeren intermediären Aethern der Fettsäuren und Fettalkohole ein und derselbe Siedepunkt zukomme.*

Die weiter gehende Kenntnifs der chemischen Verbindungen überhaupt, die verbesserten Methoden zur Reindarstellung und zur Prüfung der Reinheit der Präparate insbesondere, endlich die wesentliche Verbesserung in der Methode der fractionirten Destillation, welche nicht nur eine viel weiter gehende Reinigung, sondern auch die Beseitigung aller durch Ueberhitzung oder unregelmäfsiges Sieden bedingten Fehler bei Siedepunktsbestimmungen erzielen läfst, berechtigen zu dem Ausspruche, dafs den Siedepunktsbestimmungen heute ein viel gröfserer Genauigkeitswerth zukommt, als ehedem.

Eine Zusammenstellung verschiedener, mit dem Platin-

drahtnetzaufsatz ausgeführten Siedepunktsbestimmungen einer und derselben Substanz, sei es nun, dafs das Präparat in verschiedener oder mehrmals in gleicher Weise dargestellt wurde, giebt bei einem Vergleiche der auf 760 MM. reducirten corrigirten Werthe im Mittel nur eine Differenz von 0,09° C.

Zur Uebersicht stelle ich hier eine Reihe solcher Beobachtungen zusammen. Die näheren Angaben über Art der Bereitung u. s. w. finden sich theils in der Untersuchung „Ueber eine wesentliche Verbesserung in der Methode der fractionirten Destillation *)", theils in den Untersuchungen „Ueber den Aufbau der Fettalkohole **)",

Substanz.	Siedepunkt	Differenz.		Mittlerer Siedepunkt.
Propionsäure	a) 140,71 b) 140,61	0,10		140,66
Buttersäure	a) 162,35 b) 162,30	0,05		162,32
Essigsaurer Butyläther	a) 124,36 b) 124,24	0,12		124,30
Normaler buttersaurer Aethyläther	a) 121,09 b) 121,07 c) 121,05	0,02 0,02	0,04	121,07
Propionsaurer Aethyläther	a) 98,84 b) 98,80	0,04		98,82
Normales Brombutyl	a) 99,88 b) 99,83	0,05		99,85
Jodäthyl	a) 72,38 b) 72,30	0,08		72,34
Jodpropyl	a) 102,25 b) 102,20 c) 102,11	0,05 0,09	0,14	102,18
Normales Jodbutyl	a) 129,97 b) 129,95 c) 129,65	0,02 0,30	0,32	129,81
Isobutyljodür	a) 120,63 b) 120,57	0,06		120,61
Normales Chlorpropyl	a) 46,44 b) 46,36	0,08		46,40

Summe der Differenzen 1,54.
Maximum . . . . 0,30.
Minimum . . . . 0,02.
Mittel . . . . . 0,09.

* Diese Annalen **160**, 195.

) Daselbst **142, 111; **144**, 129; **145**, 38; **149**, 249; **161**, 15, 175.

Bei einer solchen Uebereinstimmung verschiedener Beobachtungen für eine und dieselbe Substanz darf man heute wohl auch annehmen, dafs die *beobachteten* Siedepunkte mit den *wahren* Siedepunkten so ziemlich identisch seien; es darf somit wohl fernerhin von den *berechneten* Siedepunkten als den *wirklichen* und *wahren* nicht mehr die Rede sein.

Versucht man nun aber mittelst der *beobachteten* Siedepunkte die Siedepunktsdifferenzen homologer Reihen festzustellen, so ergeben sich aus den von mir ausgeführten Siedepunktsbestimmungen folgende Sätze:

1) Einer gleichen Zusammensetzungsdifferenz entspricht *keine* gleiche Siedepunktsdifferenz.

2) Die Siedepunktsdifferenz nimmt in der Mehrzahl der bis jetzt beobachteten Reihen, wenigstens bei den Anfangsgliedern, mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab.

3) In manchen Reihen ist die Siedepunktsdifferenz fast gleich, in anderen dagegen nimmt sie mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt sogar zu.

4) Die isomeren intermediären Aether der Fettalkohole und Fettsäuren haben *keinen* gleichen Siedepunkt.

Diese Sätze folgen in einfacher und überzeugender Weise aus einer Betrachtung der nachfolgenden Zusammenstellung der von mir ausgeführten Siedepunktsbestimmungen:

Chlorüre				Bromüre			Jodüre		
	Sdpkt.	Diff.	Abnahme	Sdpkt.	Diff.	Abnahme	Sdpkt.	Diff.	Abnahme
Butyl	77,96	31,48	2,82	99,88	29,06	2,98	129,81	27,63	2,21
Propyl	46,48	34,30		70,82	32,04		102,18	29,84	
Aethyl	12,18			38,78			72,34		

Fettalkohole				Fettsäuren			
	Sdpkt.	Diff.	Zunahme		Sdpkt.	Diff.	Abnahme
Butyl	116,88	19,47	0,59	Buttersäure	162,32	21,66	0,90
Propyl	97,41	18,88		Propionsäure	140,66	22,56	
Aethyl	78,53			Essigsäure	118,10		

Benzoësäure-Aether			
	Sdpkt.	Diff.	Abnahme
Butyl	247,32	17,85	0,46
Propyl	229,47	18,31	
Aethyl	211,16		

	Essigäther			Propionsäureäther			Buttersäureäther		
	Sdpkt.	Diff.	Abnahme	Sdpkt.	Diff.	Abnahme	Sdpkt.	Diff.	Abnahme
Butyl	124,30	22,32	2,66	145,99	23,55	0,09	164,77	21,35	1,01
Propyl	101,98	24,98		122,44	23,64		143,42	22,35	
Aethyl	77,00			98,82			121,07		

	Aethyläther			Propyläther			Butyläther		
	Sdpkt.	Diff.	Zunahme	Sdpkt.	Diff.	Zunahme	Sdpkt.	Diff.	Abnahme
buttersaurer	121,06	22,26	0,46	143,42	20,98	0,52	164,77	18,78	2,91
propionsaurer	98,80	21,80		122,44	20,46		145,99	21,69	
essigsaurer	77,00			101,98			124,30		

Isomere Aether.

$C_5H_{10}O_2$	Sdpkt.	Differenz
Essigsaures Propyl	101,98	3,18
Propionsaures Aethyl	98,80	

$C_6H_{12}O_2$	Sdpkt.	Differenz
Essigsaures Butyl	124,30	1,86
Propionsaures Propyl	122,44	1,43
Buttersaures Aethyl	121,01	

$C_7H_{14}O_2$	Sdpkt.	Differenz
Propionsaures Butyl	145,99	2,57
Buttersaures Propyl	143,42	

Die Zahl der beobachteten Glieder innerhalb einer und derselben homologen Reihe ist noch so gering, dafs man sich vor einer Verallgemeinerung des bis jetzt zum Ausdruck Kommenden hüten mufs. Eben so läfst sich bis jetzt nicht erkennen, ob in dem Mafs der Ab- oder Zunahme der Siedepunktsdifferenzen irgend eine Gesetzmäfsigkeit waltet; die oben angeführten Sätze sind aber wohl begründet, und es folgt aus Allem, dafs die Siedepunktsdifferenzen zwischen den Gliedern einer homologen Reihe durchaus nicht in einer so einfachen Beziehung zur Zusammensetzungsdifferenz derselben stehen, wie man seither annahm.

Auf Grundlage meiner Siedepunktsbestimmungen darf man aber wenigstens so viel mit Bestimmtheit annehmen, dafs der Siedepunkt nicht nur ein Ausdruck des *relativen Verhältnisses* aller Atome im chemischen Molecul ist; sondern auch in Beziehung zur *Anordnung* dieser Atome im chemischen Molecul steht.

Lemberg, den 26. November 1871.

Ueber das Triäthylcarbinol;

von *A. Nahapetian**).

Das Triäthylcarbinol stellte ich dar durch Einwirkung von Propionylchlorür auf Zinkäthyl. Die angewendete Propionsäure war aus Aethylcyanür bereitet, kochte bei 135 bis 140° und wurde mittelst Phosphorchlorür in Chlorür übergeführt. Das Propionylchlorür destillirte bei 80 bis 81°. Das Zinkäthyl war mit eingesenktem Thermometer rectificirt und das bei 118° Uebergegangene aufgefangen worden. Ich wendete 1 Mol. Chlorür auf 2 Mol. Zinkäthyl an und verfuhr im Allgemeinen nach der Vorschrift Butlerow's zur Bereitung der tertiären Alkohole.

Wird die Mischung von Propionylchlorür und Zinkäthyl einige Tage sich selbst überlassen, so verdickt sie sich ohne jedoch zu krystallisiren; besonders stark ist die Verdickung, wenn man vor der Zersetzung mit Wasser einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Während der Operation entwickelt sich eine gewisse Menge Gas. Nach der Behandlung mit Wasser liefert die Masse bei der Destillation aufser dem Alkohol ein öliges Product in ziemlicher Menge, welches sich nicht in Wasser löst und keinen constanten Siedepunkt zeigt. Von dieser öligen Substanz befreit man das Triäthylcarbinol, indem man das ganze Destillat mit einer grofsen Menge Wasser versetzt. Wird die wässerige Lösung nach dem Filtriren mit Potasche gesättigt, so scheidet sie den Alkohol an der Oberfläche ab. Dieser zeigte zwar nach dem Trocknen mit Baryt nicht sofort constanten Siedepunkt, doch gelang es durch

---

*) Aus dem Bulletin de l'Académie imp. des Sciences de St. Pétersboug $\frac{\text{20. April}}{\text{2. Mai}}$ 1871 mitgetheilt.

mehrere fractionirte Destillationen das Triäthylcarbinol als zwischen 140 und 142° siedend zu isoliren.

Bei wiederholter Darstellung liefs ich die Mischung von Chlorür und Zinkäthyl 25 Tage lang stehen und zersetzte sie dann mit Wasser, ohne sie vorher zu erwärmen. Das so erhaltene Triäthylcarbinol ist reiner und enthält fast kein unlösliches Oel.

Die Analyse der bei 140 bis 142° siedenden Substanz ergab:

1. 0,118 Grm. Substanz gaben 0,310 Kohlensäure und 0,151 Wasser.
2. 0,124 Grm. Substanz gaben 0,327 Kohlensäure und 0,157 Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_7H_{16}O$	Gefunden.	
C	72,42	71,64	71,83
H	13,79	14,23	14,11.

Das Triäthylcarbinol ist eine farblose Flüssigkeit von campherartigem Geruch, ähnlich dem der tertiären Alkohole im Allgemeinen, aber stärker als der des Trimethylcarbinols; es hat einen aromatischen, anfänglich brennenden und darnach erfrischenden Geschmack; es ist, obwohl schwierig, in Wasser löslich; auf — 20° abgekühlt erstarrt es nicht, sondern wird nur schwerflüssig wie entwässertes Glycerin. Seine Dichte wurde bei 0° = 0,8593 gefunden *).

Zur Oxydation wurde es mit einem kochenden Gemisch von 3 Th. Kalibichromat, 1 Th. concentrirter Schwefelsäure und 4 Th. Wasser behandelt. Bei der Reaction entwich Kohlensäure.

Nach einstündigem Kochen am umgekehrten Kühler wurde destillirt. Zuerst ging eine kleine Menge öliger Flüssigkeit über, welche dem Geruch nach noch etwas der Oxydation entgangenen Alkohol enthielt. Die Hauptmenge des

*) Ein bestimmtes Volum Tryäthylcarbinol wog bei 0° 1,815 Grm. Das gleiche Volum Wasser bei 0° wog 2,112 Grm.

Oels aber wurde von Natrium nicht angegriffen, verband sich dagegen energisch mit Brom; es war demnach ohne Zweifel Heptylen $(C_2H_5)_2 = C = CH - CH_3$. Diäthylketon $CO(C_2H_5)_2$, dessen Bildung nach der Analogie mit Trimethylcarbinol sich erwarten liefs, konnte in dem Oel nicht aufgefunden werden.

Bei weiterer Destillation des Oxydationsgemisches ging eine wässerige saure Flüssigkeit über, welche in zwei Portionen aufgefangen wurde. Die erste Portion machte nur einen kleinen Theil des ganzen sauren Destillats aus. Durch Neutralisation mit kohlensaurem Natron, Eindampfen und Fällen mit concentrirter Silberlösung wurden Silbersalze dargestellt, und zwar I. aus der ersten Portion, II. und III. aus der zweiten gröfseren Portion des Destillates.

I. 0,0840 Grm. gaben 0,0515 Silber, entsprechend 61,30 pC.
II. 0,1400 Grm. gaben 0,0860 Silber, entsprechend 61,43 pC.
III. 0,1205 Grm. gaben 0,0765 Silber, entsprechend 63,48 pC.
Propionsaures Silber berechnet 59,67 pC.
Essigsaures Silber berechnet 64,67 pC.

Das Triäthylcarbinol liefert also bei der Oxydation Essigsäure und eine Säure von höherem Moleculargewicht, welche wohl nur Propionsäure sein kann; denn da sich diese Säure in beträchtlicher Menge bildet, hätte die erste Fraction der Silbersalze, wenn der Säure ein höheres Moleculargewicht als das der Propionsäure zukäme, weniger Silber enthalten müssen, als propionsaures Silber.

Aus Prof. Butlerow's Laboratorium.

Ueber die Einwirkung der Chromsäure auf Kohlenoxyd, Wasserstoff, Grubengas und Aethylen;

von *E. Ludwig.*

(Eingelaufen den 16. Februar 1872.)

Die oxydirenden Wirkungen der Chromsäure sind von den Chemikern vielfach nutzbar gemacht worden, seit langer Zeit bedient man sich derselben, um z. B. Alkohole in Aldehyde und Säuren zu verwandeln; man verwendet sie in der Maafsanalyse wegen des regelmäfsigen Verlaufes der damit eingeleiteten Oxydationsprocesse, und vor wenigen Jahren haben Chapman und Thorp *) die Chromsäure zur *begränzten Oxydation* organischer Verbindungen in Gebrauch genommen, aus deren Resultaten sie Schlüsse auf die Constitution der angewandten Verbindungen zogen.

Da das Kohlenoxyd verhältnifsmäfsig leicht zwei Atome Chlor aufnimmt und damit eine gesättigte Verbindung bildet, so schien es mir wahrscheinlich, dafs es sich auch unter Aufnahme von einem Atom Sauerstoff in Kohlensäure verwandeln müfste, wenn man es unter geeigneten Bedingungen der energischen Wirkung der Chromsäure aussetzen würde. Versuche, welche in dieser Richtung angestellt wurden, haben diese Voraussetzung vollkommen bestätigt, indem sie lehrten, dafs Kohlenoxyd durch die Einwirkung einer mäfsig concentrirten Chromsäurelösung vollständig zu Kohlensäure oxydirt wird. Durch dieses Resultat war die Veranlassung gegeben, das Verhalten der Chromsäure auch gegen Wasserstoff, Grubengas und Aethylen zu untersuchen.

*) Chem. Soc. Journ. [2] **4**, 477; **5**, 30.

Diese Versuche wurden auf folgende Art ausgeführt. Die Gase wurden in Absorptionsröhren über Quecksilber angesammelt und nach Ablesung ihres Volumens mit Chromsäurelösung in Berührung gebracht, indem man eine am Platindrahte befestigte poröse Kugel aus Gyps mit der Chromsäurelösung tränkte und durch das Quecksilber in das Gas einführte. Solche Gypskugeln, die sich zu vielen gasometrischen Versuchen emphehlen, lassen sich leicht bereiten, indem man in die Vertiefungen der beiden Hälften einer Kugelform, nachdem dieselben mit Paraffin abgerieben sind *), einen Brei aus gebranntem Gyps und Wasser streicht, das zu einem Ring umgebogene Ende des Platindrahtes dazwischen legt und die Form zusammenpreſst; nach kurzer Zeit ist der Gypsbrei erhärtet und es gelingt durch vorsichtiges Oeffnen der Form, die nun an dem Drahte befestigte Kugel daraus zu entfernen. Da diese frisch bereiteten Kugeln in den Poren gewöhnlich viel Wasser enthalten, so ist es zweckmäſsig, dieselben vor ihrer Verwendung zu trocknen.

Zu den folgenden Versuchen wurde entweder eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung der Chromsäure verwendet, oder es kamen verdünnte Lösungen in Gebrauch, welche durch Vermischen von einem Raumtheil gesättigter Lösung mit einem oder mehreren Raumtheilen Wasser je nach Bedarf dargestellt wurde.

Kohlenoxyd.

Kohlenoxyd wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch eine gesättigte oder auch mäſsig verdünnte Chromsäure-

*) Mit Oel darf man die Kugelform nicht bestreichen, falls die darin zu erzeugende Gypskugel mit Chromsäure imprägnirt werden soll; dasselbe wird vom Gyps aufgesaugt und durch die Chromsäure oxydirt, wodurch so beträchtliche Mengen von Kohlensäure entstehen, daſs jede exacte Volumbestimmung illusorisch wird.

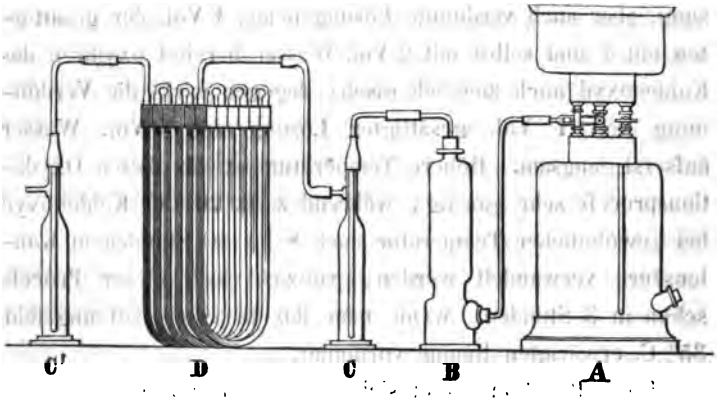
lösung leicht und vollständig in Kohlensäure verwandelt; es läfst sich diefs dadurch constatiren, dafs man nach längerer Einwirkung der Chromsäure auf das im Absorptionsrohr befindliche Gas die dabei erzeugte Kohlensäure durch eine Kalikugel absorbirt.

Am schnellsten wirkt selbstverständlich die gesättigte Lösung, aber auch verdünnte Lösungen aus 1 Vol. der gesättigten mit 1 und selbst mit 2 Vol. Wasser bereitet oxydiren das Kohlenoxyd noch ziemlich rasch; dagegen wirkt die Verdünnung von 1 Vol. gesättigter Lösung mit 3 Vol. Wasser äufserst langsam. Höhere Temperatur ist für diesen Oxydationsprocefs sehr günstig; während z. B. 20 CC. Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur nach 8 bis 10 Stunden in Kohlensäure verwandelt werden, vollzieht sich dieser Procefs schon in 3 Stunden, wenn man ihn in einem auf ungefähr 35° C. erwärmten Raume vornimmt.

Diese Reaction eignet sich, wie später gezeigt wird, zur Bestimmung des Kohlenoxyds in Gasgemengen; durch dieselbe läfst sich auch veranschaulichen, dafs das Kohlenoxyd eine sehr labile oder wie fast allgemein angenommen, eine ungesättigte Verbindung ist. Als Beweis dafür, dafs das Kohlenoxyd ungesättigt ist, wird gewöhnlich angeführt, dafs dasselbe mit Leichtigkeit unter Aufnahme von 2 Atomen Chlor in das gesättigte Chlorkohlenoxyd übergeht. So wichtig es auch wäre, diese Sättigung demonstriren zu können, der eben angeführte Procefs wird sich zu einem Vorlesungsversuche nicht eignen; man würde aber in dieser Richtung seinen Zweck vollkommen erreichen, wenn man das Kohlenoxyd durch Aufnahme von einem Atom Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur in Kohlensäure überführen und die letztere nachweisen könnte.

Wollte man das Kohlenoxyd einfach durch eine mit Chromsäurelösung gefüllte Waschflasche leiten, so würde die Menge der Kohlensäure, welche in einigen Minuten entsteht, nur

sehr gering sein, weil das Gas nur an wenigen Stellen mit der Flüssigkeit in Berührung kommt, man mufs daher Sorge tragen, dafs dasselbe feiner vertheilt und längere Zeit der Wirkung der Chromsäurelösung ausgesetzt werde; bei Anwendung des in der untenstehenden Figur gezeichneten Apparates wird diesen Anforderungen genügt.



A ist ein mit Kohlenoxyd gefüllter Gasometer, B ein tubulirter Cylinder, welcher Natronkalk enthält, C und C' Waschflaschen mit Kalkwasser oder Barytwasser, D ein System von sechs mit einander verbundenen U förmigen Röhren, deren jede 10 MM. inneren Durchmesser und 35 CM. Schenkellänge hat und mit Bimssteinstückchen gefüllt ist, welche mit gesättigter Chromsäurelösung getränkt sind.

Läfst man das Kohlenoxyd im langsamen Strome aus A entweichen, so nimmt es seinen Weg durch B, giebt hier etwa vorhandene Spuren von Kohlensäure an den Natronkalk ab, gelangt vollkommen gereinigt nach C, geht durch das Kalkwasser, welches natürlich unverändert bleibt; auf dem weiteren Wege kommt das Kohlenoxyd im Röhrensysteme D vielfach mit der Chromsäure in Berührung, wird dadurch theilweise in Kohlensäure verwandelt, welche weiter in C' von dem Kalkwasser absorbirt eine deutliche Trübung desselben

veranlafst. Bei den angegebenen Dimensionen des Röhrensystems D wird die Trübung in C' schon sehr auffallend, wenn man das Gas während fünf bis zehn Minuten durch den Apparat leitet; stellt man D in ein mit warmem Wasser gefülltes Gefäfs, so ist der Erfolg selbstverständlich ein noch viel besserer.

Wasserstoff.

Nachdem die Einwirkung der Chromsäure auf Kohlenoxyd untersucht war, mufste man natürlich auch ihr Verhalten gegen Wasserstoff und andere Gase ermitteln, wollte man die für das Kohlenoxyd gewonnenen Resultate in der Gasanalyse verwerthen.

Auch der Wasserstoff widersteht der oxydirenden Wirkung der Chromsäure nicht, aber nur gesättigte Lösungen wirken auf denselben noch ziemlich energisch ein, verdünnte Lösungen nur sehr träge; im Ganzen erfolgt die Oxydation hier viel langsamer, als beim Kohlenoxyd.

Füllt man eine Absorptionsröhre mit reinem Wasserstoff und führt hierauf eine mit gesättigter Chromsäurelösung getränkte Gypskugel ein, so zeigt sich schon nach kurzer Zeit eine Volumverminderung des Gases und nach wenigen Tagen ist dasselbe vollständig verschwunden. Die folgenden Zahlen werden am besten eine Vorstellung von dem Fortschreiten einer solchen Wasserstoffoxydation verschaffen.

Versuch mit gesättiger Chromsäurelösung:

	CC.	Druck	Temp.
Ursprüngliches Gasvolumen	35,8	0,703 M.	17° C.
nach 15stündiger Wirkung der Chromsäure	29,0	0,676	16,9
„ 19 „ „ „ „	27,0	0,668	17,1
„ 26 „ „ „ „	25,75	0,655	17,4
„ 40 „ „ „ „	16,5	0,626	17,2
„ 45 „ „ „ „	14,0	0,616	17,2
„ 49 „ „ „ „	12,25	0,609	18,0
„ 65 „ „ „ „	7,0	0,588	18,2
„ 86 „ „ „ „	0,0	—	—

Bei Anwendung von verdünnter Chromsäurelösung, welche durch Vermischen von 1 Vol. der gesättigten Lösung mit 1 Vol. Wasser dargestellt ist, zeigte sich erst nach längerer Einwirkung eine sichtbare Veränderung; es wurden z. B. bei einem Versuche von 18,5 CC. Wasserstoff nach 31stündiger Einwirkung der verdünnten Lösung nur 0,5 CC. oxydirt. Bei einer Verdünnung von 1 Vol. gesättigter Lösung mit 2 Vol. Wasser wirkt die Chromsäure so langsam, dafs erst nach mehreren Tagen eine bemerkbare, immerhin aber sehr geringe Volumverminderung eintritt.

Grubengas.

Reines Grubengas wurde sowohl mit verdünnter als mit gesättigter Chromsäurelösung behandelt; es fand absolut keine Einwirkung statt, selbst nach Verlauf einer Woche war das Volumen des Gases nicht geändert und keine Spur Kohlensäure gebildet worden.

Aethylen.

Chapman und Thorp haben gefunden, dafs Aethylen beim Erhitzen mit concentrirter Chromsäurelösung in einer zugeschmolzenen Glasröhre vollständig zu Wasser und Kohlensäure oxydirt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur findet aber ein so glatter Procefs nicht statt; es werden neben Kohlensäure und Wasser noch andere kohlenstoffhaltige Verbindungen (Ameisensäure und wahrscheinlich auch Essigsäure) gebildet. Führt man in ein gemessenes Volumen von Aethylen gesättigte Chromsäurelösung ein, so bemerkt man eine allmälige Volumvermehrung, welche bis zur vollendeten Zersetzung des angewendeten Gases fortschreitet und höchstens ein Drittel von dem Volumen desselben erreicht. Sobald das Volumen sich nicht mehr ändert, ist nur Kohlensäure vorhanden, wovon man sich durch Absorption mit Kali über-

zeugen kann. Würde aller Kohlenstoff des Aethylens in Kohlensäure verwandelt, so müfste das Volumen der letzteren genau gleich sein dem doppelten Volumen des ersteren Gases; ein solches Verhältnifs wurde bei keinem der zahlreich angestellten Versuche beobachtet.

Verdünnte Lösungen der Chromsäure wirken auf Aethylen nur sehr langsam ein und die relative Menge der entstehenden Kohlensäure ist dabei geringer, als bei Anwendung von gesättigter Lösung; es mufs also offenbar mehr Kohlenstoff zur Bildung von Ameisensäure u. s. w. verwendet werden.

Wien, chemisches Laboratorium der Handelsacademie, 12. Januar 1872.

Beiträge zur Gasanalyse;

von *Demselben.*

(Eingelaufen am 16. Januar 1872.)

Man wendet bekanntlich zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile eines Gasgemenges theils den Weg der Absorption, theils den der Verbrennung an. Von den Absorptionsmitteln, welche den Zweck haben, die Bestandtheile des Gasgemenges in feste oder flüssige Verbindungen überzuführen, werden einige von den gebräuchlichsten, wie z. B. der Braunstein, behufs ihrer Anwendung gepulvert, mit Wasser in einen Brei verwandelt und um das ringförmig gebogene Ende eines Platindrahtes in eine Kugelform geprefst; nach dem Trocknen hat man das Absorptionsmittel als poröse Kugel an dem Drahte befestigt. Diese Kugeln absorbiren aber in ihren Poren merk-

liche Gasmengen *), und müssen, um dieſs zu verhindern, mit Phosphorsäure getränkt werden; dadurch werden sie leider so zerbrechlich, dafs sie nicht selten sich beim Einführen in die Absorptionsröhre vom Platindrahte trennen und dann nicht wieder aus dem Gase entfernt werden können, ohne dafs der ganze Versuch verloren ist.

Um diesem Uebelstande zu entgehen und solche Absorptionsmittel, welche nicht schmelzbar sind und sich nicht in Lösung anwenden lassen, in Form nicht leicht zerbrechlicher Kugeln zu erhalten, empfiehlt es sich, dieselben mit gebranntem Gyps innig zu mengen, die erhaltene Mischung mit Wasser zu einem Brei anzureiben und denselben in die mit etwas Oel bestrichene Kugelform um den Platindraht zu pressen; nach wenigen Minuten ist die Masse erstarrt und beim Oeffnen der Kugelform erhält man eine harte, an dem Drahte fest haftende Kugel.

Solche Kugeln, aus Gyps einerseits, und phosphorsaurem Blei, Braunstein oder Bleihyperoxyd anderseits bereitet, sind vortrefflich zur Absorption geeignet; sie enthalten das Absorptionsmittel in fein vertheilter Form und bieten dem Gase dasselbe an vielen Stellen zur Einwirkung dar. Diese mit Gyps bereiteten Kugeln wirken aber nicht nur chemisch, sondern auch durch ihre Poren absorbirend; von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Grubengas und Kohlenoxyd nehmen sie zwar nur kaum nachweisbare Mengen auf, dagegen wird Kohlensäure in erheblicher Menge absorbirt. Diese schädliche Eigenschaft läfst sich dadurch beseitigen, dafs man die Poren durch concentrirte Phosphorsäurelösung ausfüllt, wodurch allerdings die rasche Wirksamkeit der Kugeln bedeutend beeinträchtigt wird.

---

*) Bunsen, gasometrische Methoden, S. 58.

Da der in Verwendung kommende Gyps selbstverständlich frei von kohlensaurem Kalk sein muſs, der käufliche gebrannte Gyps aber gewöhnlich diese Verunreinigung enthält, so ist man genöthigt, sich dieses Präparat selbst zu bereiten; man wählt zu diesem Zwecke Stücke von krystallisirtem Gyps aus, welche entweder ganz frei von kohlensaurem Kalk sind, oder doch nur wenig davon enthalten, verwandelt diese in ein grobes Pulver, digerirt mit verdünnter Salzsäure bis zur Entfernung jeder Spur von kohlensaurem Kalk, wäscht mit Wasser, trocknet und erhitzt in einer Porcellanschale über mäſsigem Feuer, bis alles Krystallwasser entwichen ist.

Es sollen im Folgenden Methoden zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs, der schwefligen Säure und des Kohlenoxyds beschrieben werden, welche sich auf die eben besprochene Anwendung des gebrannten Gypses stützen.

Schwefelwasserstoff.

Als Absorptionsmittel für den Schwefelwasserstoff eignet sich ganz besonders das gewöhnliche phosphorsaure Blei; um es in die geeignete Form zu bringen, mengt man zwei Gewichtstheile desselben mit drei Gewichtstheilen gebranntem Gyps, reibt diese Mischung mit Wasser zu einem Brei an und formt wie oben angegeben Kugeln. Diese Kugeln werden, nachdem sie durch Trocknen an der Luft oder bei 100° von dem in den Poren befindlichen Wasser befreit sind, mit concentrirter Phosphorsäurelösung getränkt und sind dann zum Gebrauche fertig. Handelt es sich um die Absorption gröſserer Mengen von Schwefelwasserstoff, so ist das Ausfüllen der Poren mit Phosphorsäure vor der Anwendung der Kugeln überflüssig, da sich bei der Zersetzung des phosphorsauren Blei's durch Schwefelwasserstoff ohnedieſs Phosphorsäure bildet.

Die Kugeln sind blendend weifs und da sie durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs schwarzbraun werden, so

hat man in ihnen zugleich ein sehr werthvolles qualitatives Reagens für Schwefelwasserstoff; man wird dessen Vorhandensein selbst noch dann erkennen, wenn er in so geringer Menge sich in dem zu untersuchenden Gasgemische befindet, dafs er durch blofse Volumverminderung sich nicht sicher nachweisen liefse; das an der Oberfläche der Kugel befindliche Bleisalz zersetzt allen Schwefelwasserstoff, diese Wirkung ist auf eine sehr dünne Schicht beschränkt und an der Oberfläche läfst sich eine gelbliche oder bräunlichgelbe Färbung wahrnehmen.

Die folgenden Analysen mögen zeigen, welcher Grad von Genauigkeit sich durch Anwendung des phosphorsauren Blei's als Absorptionsmittel erreichen läfst *).

A. Gemenge von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.

I.	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck
Angewandte Kohlensäure (feucht)	102,76	0,6856	19,2° C.	64,24
Nach Zusatz von Schwefelwasserstoff	139,60	0,7235	19,0	92,30
Nach Absorption des Schwefelwasserstoffs	102,76	0,6855	18,6	64,42

	angewandt	gefunden
Kohlensäure	69,60	69,79
Schwefelwasserstoff	30,40	30,21

II.	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck
Angewandte Kohlensäure	128,40	0,6831	20,1	79,607
Nach Zusatz von Schwefelwasserstoff	160,32	0,7159	20,0	104,59
Nach Absorption von Schwefelwassertoff	128,30	0,6821	19,6	79,62

*) Der zu den folgenden Versuchen verwendete Schwefelwasserstoff ist aus verdünnter Schwefelsäure und dem Rückstande bereitet, welcher beim heftigen Glühen von Schwefelkies im bedeckten Tiegel erhalten wird; dieses Material liefert bei gelindem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure ganz reinen Schwefelwasserstoff, welcher sowohl von Aetzkali, als auch von phosphorsaurem Blei vollständig absorbirt wird. Ich habe verschiedene Sorten von käuflichem Schwefeleisen angewendet, erhielt aber *stets* ein Gas, welches beim Absorbiren durch Kali eine gröfsere oder geringere Menge zurückliefs.

	angewandt	gefunden
Kohlensäure	76,11	76,13
Schwefelwasserstoff	23,89	23,87.

III.	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck
Angewandte Kohlensäure	82,55	0,638	20,1	47,709
Nach Zusatz von Schwefelwasserstoff	139,16	0,6956	20,0	87,944
Nach Absorption von Schwefelwasserstoff	82,45	0,6375	19,6	47,738

	angewandt	gefunden
Kohlensäure	54,25	54,28
Schwefelwasserstoff	45,75	45,72.

B. Gemenge von Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure.

I.	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck
Angewandter Wasserstoff	42,9	0,6009	24,8	22,723
Nach Zusatz von Kohlensäure	78,1	0,6367	24,9	43,899
Nach Zusatz von Schwefelwasserstoff	124,1	0,6793	24,6	74,720
Nach Absorption von Schwefelwasserstoff	78,5	0,6333	24,3	44,025
Nach Absorption von Kohlensäure	41,4	0,5956	24,4	22,637

	angewandt	gefunden
Wasserstoff	27,89	27,80
Kohlensäure	26,00	26,26
Schwefelwasserstoff	46,11	45,94.

II.	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck
Angewandter Wasserstoff	42,9	0,6009	24,8	26,105
Nach Zusatz von Kohlensäure	78,1	0,6367	24,9	52,174
Nach Zusatz von Schwefelwasserstoff	124,1	0,6793	24,6	81,473
Nach Absorption von Schwefelwasserstoff	78,5	0,6333	24,3	52,184
Nach Absorption von Kohlensäure	41,4	0,5956	24,4	26,112

	angewandt	gefunden
Kohlensäure	29,35	29,38
Wasserstoff	29,39	29,38
Schwefelwasserstoff	41,26	41,24.

	III. Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck
Angewandter Wasserstoff . . .	48,54	0,5926	23,5	25,523
Nach Zusatz von Kohlensäure .	79,50	0,6298	23,8	44,456
Nach Zusatz von Schwefelwasserstoff	124,8	0,674	25,1	73,972
Nach Absorption von Schwefelwasserstoff	79,3	0,6307	23,4	44,507
Nach Absorption von Kohlensäure	46,43	0,5956	23,7	25,444

	angewandt	gefunden
Wasserstoff	34,33	34,22
Kohlensäure	25,84	25,66
Schwefelwasserstoff .	40,19	40,12.

Schweflige Säure.

Zur Absorption dieses Gases wurden die von Bunsen in seinen „gasometrischen Methoden“ angegebenen Absorptionsmittel, nämlich Bleihyperoxyd und Braunstein, angewendet. Diese Körper, im feingepulverten Zustande mit dem gleichen Gewichte von gebranntem Gyps gemengt, lassen sich in der früher beschriebenen Weise zu festen Kugeln formen, welche mit Phosphorsäure getränkt gute Resultate geben, wie die folgenden Analysen zeigen.

Gemenge von Kohlensäure und schwefliger Säure.

	I. Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck
Angewandte Kohlensäure . . .	93,5	0,6355	26	51,12
Nach Zugabe von schwefliger Säure	140,2	0,6821	26,8	83,74
Nach Absorption von schwefliger Säure	92,2	0,6336	25,9	51,27

	angewandt	gefunden
Kohlensäure	61,04	61,22
schweflige Säure . .	38,96	38,87.

	II. Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck
Angewandte Kohlensäure . . .	91,5	0,6334	26,2	50,77
Nach Zugabe von schwefliger Säure	127,4	0,6712	26	75,17
Nach Absorption von schwefliger Säure	90,9	0,6381	25,4	50,54

	angewandt	gefunden
Kohlensäure	67,54	67,23
schweflige Säure	32,46	32,77.

III.	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck
Angewandte Kohlensäure	87	0,6280	25,6	47,95
Nach Zugabe von schwefliger Säure	130,9	0,6741	26	77,58
Nach Absorption von schwefliger Säure	85,9	0,63	24,4	47,89

	angewandt	gefunden
Kohlensäure	61,80	61,73
schweflige Säure	38,20	38,27.

Kohlenoxyd.

In der vorhergehenden Abhandlung wurde angegeben, dafs Kohlenoxyd durch die Wirkung einer wässerigen Auflösung von Chromsäure vollständig und in genügend kurzer Zeit zu Kohlensäure oxydirt wird. Da bei einer Verdünnung von 1 Vol. gesättigter Chromsäure mit 2 Vol. Wasser Kohlenoxyd noch rasch genug oxydirt wird, Wasserstoff und Grubengas aber unverändert bleiben, so kann man die Chromsäure in der eben angegebenen Verdünnung zur quantitativen Bestimmung des Kohlenoxyds in solchen Gasgemengen benutzen, welche aufser den genannten keine anderen brennbaren Gase enthalten; man hat einfach die Chromsäurelösung von der bezeichneten Concentration durch 12 Stunden auf das Gasgemenge einwirken zu lassen, die entstandene Kohlensäure mit Aetzkali zu absorbiren und die Volumverminderung als Kohlenoxyd in Rechnung zu ziehen. Man bereitet sich aus gebranntem Gyps Kugeln, tränkt diese mit der Chromsäurelösung und führt sie in das Gasgemenge ein; die Kugelform darf in diesem Falle aus dem früher angegebenen Grunde nicht mit Oel bestrichen werden, man reibt sie daher mit Paraffin ein. Im Folgenden einige Beleganalysen.

Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff.

	I. Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck
Angewandter Wasserstoff	63,08	0,6196	22	37,80
Nach Zugabe von Kohlenoxyd	96,35	0,6525	21,7	58,28
Nach Behandeln mit Chromsäure	98,25	0,6515	20,8	57,81
Nach Absorption mit Kali	66,5	0,6205	22,8	38,08
	angewandt		gefunden	
Wasserstoff	64,86		65,34	
Kohlenoxyd	35,14		34,66	

	II. Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck
Angewandter Wasserstoff	90,5	0,6260	22	50,79
Nach Zugabe von Kohlenoxyd	125	0,6619	21,7	74,41
Nach Behandeln mit Chromsäure	124,1	0,6616	20,8	74,18
Nach Absorption mit Kali	87,7	0,6257	22,8	50,65
	angewandt		gefunden	
Wasserstoff	68,26		68,07	
Kohlenoxyd	31,74		31,93.	

Wien, chemisches Laboratorium der Handelsacademie, 12. Januar 1872.

Ueber den Einfluss einer Veränderung des specifischen Gewichts auf den Schmelzpunkt;

von *Friedr. Mohr.*

(Eingelaufen den 28. Januar 1872.)

Aus der mechanischen Theorie der Affinität folgt, dass wenn ein Körper durch Erhitzen dauernd sein specifisches Gewicht ändert, er auch seinen Schmelzpunkt ändern müsse, und zwar in dem Sinne, dass wenn das specifische Gewicht abnimmt, derselbe leichter schmelzbar, und wenn es zunimmt, dass er schwerer schmelzbar werden müsse. Zu diesem Satze sind noch keine Erfahrungen bekannt. Sehen wir uns in der Natur um nach Fällen, wo das eine oder das andere stattfindet, so giebt es eine Anzahl Körper, deren specifisches Gewicht durch Erhitzen zunimmt, wobei sie meistens ein gewisses Verglimmen zeigen und sich nachher chemisch ganz verschieden, viel indifferenter, verhalten. Dahin gehören die Gadolinite, Samarskite, Eisenoxyd, Chromoxyd und ähnliche. Diese Körper eignen sich nicht, um die Schlussfolgerung zu prüfen; denn da sie erst durch jene Temperatur durchgehen müssen, wobei sie sich verdichten, so können sie nur einen Schmelzpunkt, nämlich den höheren, haben. Wir werden also nur jene Fälle gebrauchen können, wobei das specifische Gewicht durch Erhitzen abnimmt, und deren giebt es nur eine allerdings grosse Klasse, nämlich die Kieselerde und ihre Verbindungen. Unter den Silicaten zeichnen sich besonders die Granate durch einen grossen Verlust an specifischem Gewicht (0,8 bis 0,9) aus, und es müssten diese Mineralien sich vorzugsweise zur Prüfung der obigen Voraussetzung eignen. Es wurden zu diesem Zwecke zwei identische Granate von anscheinend gleicher Grösse ausgewählt und der eine vor dem

Knallgasgebläse auf Kohle eingeschmolzen. Er bildete dabei einen auf der Kohle stehenden grofsen schwarzen Tropfen. Nach dem Erkalten wurden die beiden Granate, der frische und geschmolzene, dicht nebeneinander auf ein dickes Platinblech gelegt und nun von unten die Knallgasflamme genau zwischen die beiden Granate hingelenkt und dann durch Sauerstoffzuströmen die Hitze der Flamme allmälig verstärkt. Als das Platinblech Weifsglühhitze zeigte, schmolz der vorher geschmolzene Granat an, während der frische noch lose darauf lag und durch gelindes Bewegen rüttelte. Bei zunehmender Hitze schmolz der geschmolzene Granat so weit, dafs wenn man ihn mit einer Pincette bewegte, man damit auf dem Platinblech schmieren konnte. Der Versuch wurde mit verschiedenen Granaten 5 mal wiederholt und mit immer gleichem Erfolge, so dafs die Sache feststeht. Diese Thatsache, dafs ein Körper durch Schmelzen seinen Schmelzpunkt verändert, ist eine so eigenthümliche und von allen bisher bekannten Erfahrungen so entfernte, dafs ich in der Bestätigung derselben einen Beweis für die Richtigkeit der von mir aufgestellten Ansicht finde. Ohne diese wäre es mir niemals eingefallen, den Versuch zu machen, der in dieser Form sich nicht zufällig darbieten konnte. Ich habe also nachzuweisen, warum die mechanische Theorie der Affinität diese Forderung stelle. Der Schlufs ist kein inductorischer, sondern ein deductorischer, wobei vom Allgemeinen auf einen einzelnen Fall übergegangen wird. Die Eigenschaften der Körper, ihr Schmelz- oder Siedepunkt, Farbe, Härte u. s. w. sind das Resultat von molecularen Bewegungen, welche den kleinsten Theilen der Materie anhaften. Sie sind unendlich zahlreicher und kleiner als diejenigen Bewegungen, welche wir Wärme nennen. Letztere kann von einem Körper auf einen anderen übertragen werden, oder, wie ich es schon 1837 in diesen Annalen **24**, 142 ausgedrückt habe, Wärmeleitung ist die Mittheilung einer

Bewegung durch Anstofs. Die chemische Bewegung ist nicht übertragbar, sondern sie haftet an der Materie als Qualität. Zu diesen Qualitäten gehört auch die Raumerfüllung. Eine gröfsere Summe chemischer Bewegung bedingt einen gröfseren Raum, d. h. ein geringeres specifisches Gewicht. So hat der gelbe Phosphor eine geringere Dichtigkeit als der rothe amorphe, dagegen ein Mehr von chemischer Bewegung, die sich bei seiner Verbindung mit Sauerstoff für 1 Grm. Substanz als eine Gröfse von 883 Wärmeeinheiten herausgestellt hat. Diese Summe von Bewegung würde als Wärme das eine Gramm Phosphor, bei seiner specifischen Wärme von 0,202, auf eine Temperatur von $\frac{883}{0,202} = 4371^0$ C. gebracht haben, wenn sie als Wärme darin vorhanden gewesen wäre. Da sie nun dennoch als Bewegung absolut darin vorhanden gewesen sein mufs, weil sie aus ihm ausgetreten ist, und eine Bewegung aus nichts Anderem als aus einer anderen Bewegung abgeleitet werden kann, so mufs sie in einer anderen Form darin gewesen sein, und zwar als eine sehr kleine aber unendlich zahlreichere Bewegung, indem sie in der Raumerfüllung nur den kleinen Unterschied der specifischen Gewichte von 1,826 und 2,100, sonst aber noch den Schmelzpunkt, Siedepunkt, Farbe, chemische Löslichkeit u. s. w. bedingt. Dieselben Erscheinungen wiederholen sich bei allen Allotropieen. Wenn man nun den rothen Phosphor durch Ueberhitzen wieder in gelben verwandelt, so nimmt sein specifisches Gewicht von 2,100 auf 1,826 ab, und sein Schmelzpunkt sinkt von 250° auf 44°. Ganz dasselbe findet bei dem Granat statt. Sein specifisches Gewicht nimmt durch Schmelzen um 0,8 bis 0,9 ab, und um die Analogie vollständig zu machen, der geschmolzene Granat wird im gepulverten Zustande von kalter Salzsäure aufgeschlossen, während der ungeschmolzene weder von kochender Salzsäure, noch selbst kaum von Flufssäure ange-

griffen wird, eben so wie der gelbe Phosphor von Schwefelkohlenstoff aufgelöst wird, der rothe aber nicht. Daſs ich diesen Satz von den Allotropieen, und insbesondere vom Phosphor auf die Granate übertragen konnte, ist eine Folge meiner Theorie, welche die höhere Verbrennungswärme des gelben Phosphors auf das Gesetz von der Erhaltung der Kraft zurückführt und sich nicht einfach mit der Thatsache begnügt. Ueberhaupt waren alle diese Thatsachen schon vorher bekannt, und die Aufschlieſsbarkeit des geschmolzenen Granates, Epidots, Axinits u. s. w. ist schon in der ersten Auflage von Heinr. Rose's analytischer Chemie mitgetheilt, ohne daſs ein Geologe oder Chemiker daraus einen Schluſs auf die Entstehung des Granates gemacht hätte, der doch so nahe lag. Ja noch heute halten manche Geologen den Granat für aus dem Schmelzfluſs krystallisirt, während er doch niemals geschmolzen gewesen sein kann. Es läſst sich dieſs einigermaſsen dadurch erklären, daſs man sich niemals Anschauung von geschmolzener Kieselerde, geschmolzenem Feldspath oder Granat verschafft hatte. Man würde sonst zu der Ansicht gekommen sein, daſs schwer schmelzbare Silicate überhaupt nicht aus dem feuerflüssigen Zustand in den grofskrystallinischen übergegangen sein können. Betrachtet man beispielsweise Feldspath, den man vor dem Knallgasgebläse einschmilzt, so findet man, daſs eine eigentliche Schmelzung, wie bei Eis, Schwefel, Blei, Silber und anderen gar nicht stattfindet, und daſs die Masse selbst in der gröfsten Weifsglühhitze keine Flüssigkeit, sondern nur eine Erweichung und Abrundung der Form zeigt. Der erhitzte Feldspath stellt sich in einer runden Perle auf die Kohle, läuft aber nicht auseinander, wie Chlorkalium, kohlensaures Kali und Natron, zieht sich auch nicht wie diese Salze in die Kohle. Eine gröfsere Masse Arendaler Feldspath wurde von Dr. Crasso im Gutfeuer des Porcellanofens zu Meifsen auf einer Charmotteplatte der heftigsten

Hitze ausgesetzt. Der Feldspath lief etwas auseinander, bekam rundliche Aufsenfläche, behielt aber auf der ganzen Platte eine Dicke von 10 Millimeter. An einer Stelle, wo er wegen des wachsenden Volums über den Rand der Platte getreten war, ist er nicht hinabgeflossen, sondern in der Luft frei schwebend an der gröfseren Masse haftend geblieben. Sobald der Feldspath bis zur Kirschrothglühhitze erkaltet ist, hat er schon solche Festigkeit angenommen, dafs man ihn mit der Pincette anfassen und wegnehmen kann. In diesem Zustande ist von einer freiwilligen Anordnung der Theile keine Rede mehr und später noch weniger. Es ist übrigens bis jetzt noch kein geschmolzener Feldspath in den Producten der Vulkane gefunden worden, dagegen vielfach sind Feldspathbrocken in einer leichter schmelzbaren Lava eingeschlossen angetroffen worden. Die Hitze des Gutofens in der Porcellanfabrik übersteigt bedeutend die in den Vulkanen vorkommenden Wärmegrade.

Mitscherlich, von der Ansicht der feuerflüssigen Entstehung des Feldspaths ausgehend, hat Versuche angestellt, natürlichen Feldspath durch Schmelzen umzukrystallisiren und solchen aus seinen Bestandtheilen nach der Analyse zusammenzusetzen, dabei aber stets nur glasige Massen ohne eine Spur krystallinischer Textur erhalten. Er sah sich schliefslich zu der Aeufserung (Pogg. Ann. **33**, 340) veranlafst: „Ich habe es im Allgemeinen aufgegeben, bei unseren gewöhnlichen Operationen Mineralien, welche Thonerde und Kali enthalten, in Krystallen zu gewinnen, weil diese Verbindungen, ehe sie schmelzen, aus dem festen in den zähen Zustand, wie er beim Glase bekannt ist, übergehen. Den geschmolzenen Feldspath kann man in dünne Fäden ausziehen, welche man auch zuweilen am Mont Dore beobachtet."

Das Mifslingen der Versuche Mitscherlich's ist uns jetzt einleuchtend, weil der Feldspath keine Ausnahme macht,

sondern alle Silicate sich ganz ähnlich verhalten. Hätte Mitscherlich damals die allgemeine Thatsache gekannt, daß alle natürlichen Silicate durch Schmelzen oder Erhitzen einen Verlust am specifischen Gewichte erleiden; hätte er jene Stufen aus dem Maderaner Thal gekannt, wo Dutzende durchsichtiger Feldspathe auf einer klaren Kalkspathtafel aufsitzen; oder jene Stufen aus dem Sächsischen Kohlengebirge, wo schöne Feldspathe in die Spalten zerbrochener Rollsteine aus Sandstein einkrystallisirt sind, so würden diese Thatsachen zusammen ihn zu einer Aenderung seiner Ansicht vermocht haben, was der mißlungene Versuch mit dem Feldspath allein nicht vermochte. Es ist aber jetzt noch eine große Anzahl Thatsachen hinzugekommen, welche die feuerflüssige Entstehung natürlicher Silicate verneinen. Der natürliche Feldspath hat das specifische Gewicht 2,57 bis 2,6; der geschmolzene und wieder erkaltete hat das specifische Gewicht 2,3 bis 2,35. Im Zustande der Weißglühhitze ist durch die Ausdehnung das specifische Gewicht noch viel geringer. Nehmen wir nun für natürlichen und geschmolzenen Feldspath die specifischen Gewicht = 2,57 und 2,35, so beträgt der Unterschied beider 0,22 oder mehr als 9 pC. vom Volum des geschmolzen gewesenen Feldspathes. Rechnen wir dazu die Ausdehnung durch die Weißglühhitze, so bedingt das Uebergehen von weißglühendem Feldspath in die Dichtigkeit des natürlichen eine Contraction von 10 bis 11 pC. des Volums. Nun aber sind die mit Granit gefüllten Gänge im Glimmerschiefer (an der Furca und überalll wo solche vorkommen) so vollkommen mit Feldspath gefüllt, daß man Handstücke schlagen kann, wo auf beiden Seiten der Glimmerschiefer den Feldspath berührt, was unmöglich wäre, wenn auch nur die Contraction der Erkaltung stattgefunden hätte. Ferner sind diese mit Granit und Feldspath gefüllten Gänge oft über 100 Fuß lang und spitzen sich in Messerrücken dicke Schichten aus,

wo jedenfalls ein rasches Erkalten und glasiges Erstarren hätte stattfinden müssen. Es besitzen aber diese Feldspathgänge immer das hohe specifische Gewicht 2,57, und sind niemals amorph, glasig, sondern vollständig krystallinisch. Nach Macculloch kommen solche Granitgänge im dichten Kalksteine vor; Göppert constatirte die Gegenwart von Feldspathen in vorweltlichen Baumstämmen; alle Geologen sind darüber einig *), dafs die krystallinischen Silicatgebirge 1 bis $1^1/_2$ pC. Wasser eingeschlossen enthalten. Nimmt man diese Thatsachen zusammen, so unterliegt es keinem Zweifel, dafs der langjährige Streit zwischen zwei sich ausschliefsenden Ansichten regelrecht auf dem Gebiete der exacten Forschung zum Austrag gebracht werden wird.

Ueber das Dimethylpseudopropylcarbinol;

von *J. Prianichnikow* **).

Die Theorie zeigt die Existenz von drei tertiären Alkoholen der Hexylreihe an; zwei dieser Alkohole, das Methyldiäthylcarbinol und das Dimethylpropylcarbinol, sind schon bekannt; der dritte ist das Dimethylpseudopropylcarbinol:

$$C_6H_{14}O = 2(CH_3) = C(OH) - CH(CH_3)_2.$$

Ich habe denselben nach der allgemeinen Methode zur Erzeugung tertiärer Alkohole dargestellt, d. h. durch Einwirkung von Isobutyrylchlorür $\frac{CH(CH_3)_2}{COCl}$ auf Zinkmethyl.

*) Vgl. diese Annalen **126**, 8.

**) Aus d. Bulletin de l'Académie imp. de St. Pétersbourg 20. April / 2. Mai 1871 mitgetheilt.

Die verwendete Isobuttersäure war aus Gährungsbutylalkohol durch Oxydation mittelst Kalibichromat und verdünnter Schwefelsäure erhalten worden. Zur Ueberführung der Isobuttersäure in Chlorür wurde zuerst 1 Mol. Säure mit 1 Mol. Phosphorsuperchlorid vermischt und sodann dieser Mischung 2 Mol. gepulvertes isobuttersaures Natron zugesetzt.

Das abdestillirte Chlorür enthielt noch etwas Phosphoroxychlorür, das sich leicht in folgender Art entfernen liefs. Man bestimmte den Phosphorgehalt der Flüssigkeit, setzte ihr eine der Menge des Phosphoroxychlorürs entsprechende Menge von isobuttersaurem Natron zu und erhielt sie 3 bis 4 Stunden lang am umgekehrten Kühler im Sieden.

Das Isobutyrylchlorür wurde durch wiederholte Destillationen gereinigt, es siedete bei 89 bis 92°; doch war es, wie die Analyse ergab, nicht ganz frei von Chlorwasserstoff und niederen Chlorüren.

0,4390 Grm. gaben 0,5965 Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet
Cl	34,31	33,33.

Der Siedepunkt des Isobutyrylchlorürs ist bisher noch nicht bestimmt worden; da die gröfsere Menge bei 92° überging, ist wohl dieser Temperaturgrad als der wirkliche Siedepunkt des Isobutyrylchlorürs anzunehmen; derselbe ist mithin etwa 3° niederer als der des normalen Chlorürs.

Das Isobutyrylchlorür wurde nach und nach dem Zinkmethyl zugesetzt, im Verhältnifs von 1 Mol. des ersteren auf 2 Mol. des letzteren. Nachdem diese Mischung eine Woche sich selbst überlassen war, erstarrte sie allmälig zu einer krystallinischen Masse durchsichtiger Tafeln. Auch die Verbindungen des Zinkmethyls mit Acetyl- und Propionylchlorür sind krystallinisch und bei jeder dieser Verbindungen ist die Art der Krystallisation charakteristisch: Acetylchlorür liefert eine aus derben Prismen bestehende Masse, Propionylchlorür giebt prismatische Nadeln, Isobutyrylchlorür Tafeln.

Die krystallinische Masse wurde durch Wasser zersetzt, der Alkohol durch Destillation abgeschieden und wie das Trimethylcarbinol gereinigt. Nach dem Trocknen über Baryt geht das Dimethylpseudopropylcarbinol zum gröfsten Theil bei 112 bis 113° über; es hat also fast den gleichen Siedepunkt wie das Dimethylpropylcarbinol (114 bis 117°). Doch unterscheidet es sich von diesem ganz wesentlich durch sein Verhalten bei der Oxydation.

Das Dimethylpseudopropylcarbinol ist eine farblose Flüssigkeit, in Wasser merklich löslich, von aromatischem campherartigem Geruch, wie ihn auch die anderen tertiären Alkohole haben; bei — 20° wird es dickflüssig ohne zu krystallisiren, bei — 35° verwandelt es sich in eine weifse krystallinische Masse, die aus langen und feinen seideartigen Nadeln besteht. Seine Dichte bei 0° ist 0,8364; sein Ausdehnungscoëfficient für 1° zwischen 0 und + 50° wurde gefunden = 0,00099 *).

Die Analyse des bei 112 bis 115° übergegangenen Dimethylpseudopropylcarbinols ergab :

0,1632 Grm. gaben 0,4175 Kohlensäure und 0,2140 Wasser.

In 100 Theilen :

	$C_6H_{14}O$	Gefunden
C	70,58	69,77
H	13,73	14,52.

Das Dimethylpseudopropylcarbinol wurde mit einer Mischung von 3 Th. Kalibichromat, 1 Th. concentrirter Schwefelsäure und 4 Th. Wasser oxydirt. Nach einstündigem Kochen wurde destillirt. Zuerst ging in verhältnifsmäfsig ziemlich grofser Menge eine ätherische Flüssigkeit über, die nichts

*) Diese Zahlen leiten sich aus folgenden Bestimmungen ab :

Das gleiche Volum Substanz bei 0° wog	1,7690 Grm.
Das gleiche Volum Wasser bei 0° wog	2,1150 Grm.
Das gleiche Volum Substanz bei + 50° wog	1,6805 Grm.

anderes als gemeines Aceton war, mit etwas der Oxydation entgangenem Alkohol. Beim Schütteln mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron gab die Flüssigkeit reichlich die charakteristische Krystallisation. Die Krystalle, zwischen Filtrirpapier abgepreſst und mit concentrirter Pottaschelösung zersetzt, schieden als aufschwimmende Schicht gemeines Aceton ab, welches gegen 60° kochte und leicht zu erkennen war.

Das saure wässerige Destillat wurde in zwei Portionen aufgefangen; es enthielt nur Essigsäure. Die erste kleinere Portion kochend mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und mit salpetersaurem Silber gefällt gab ein Silbersalz mit 65,21 pC. Silber (berechnet für essigsaures Silber 64,67 pC. Silber).

0,0345 Grm. Silbersalz gaben 0,0225 Silber.

Aus der zweiten wurden nach gleicher Behandlung durch fractionirte Fällung zwei Silbersalze erhalten, die erste Fraction enthielt 63,71, die zweite 64,37 pC. Silber.

1. 0,1130 Grm. Silbersalz hinterliefsen 0,0720 Silber.
2. 0,1235 „ „ „ 0,0795 „

Die drei Fractionen des Silbersalzes gaben sämmtlich beim Krystallisiren die charakteristischen Nadeln des essigsauren Silbers.

Die Menge der durch Oxydation des Dimethylpseudopropylcarbinols gebildeten Essigsäure ist ziemlich gering im Verhältnifs zu der Menge des Acetons; man mufs daher wohl annehmen, dafs die Essigsäure erst durch weitere Oxydation des Acetons gebildet wird, während dieses in erster Linie entsteht gemäfs der Gleichung:

$$C_6H_{14}O + O_2 = 2C_3H_6O + H_2O.$$

Aus dem Laboratorium des Prof. Butlerow.

Wie entsteht die Salicylsäure aus der Brombenzoësäure vom Schmelzpunkt 155°?

von *H. Hübner.*

(Eingelaufen den 29. Januar 1872.)

Zu verschiedenen Zeiten und von den verschiedensten Forschern ist beobachtet worden, dafs die bei 154° schmelzende Brombenzoësäure mit Kalihydrat geschmolzen neben Oxybenzoësäure *Salicylsäure* liefert, also in eine Oxysäure übergeht, welche nicht durch einfache Vertretung des Broms dieser Brombenzoësäure durch die Hydroxylgruppe entstehen kann.

Bei der Wichtigkeit dieser Wandlungen, auf die neulich wieder Remsen (Zeitschrift f. Chemie 1871, 296) hingewiesen hat, haben Friedburg und ich die Umwandlung noch einmal mit ganz reiner Brombenzoësäure ausgeführt und die Entstehung der Salicylsäure aus dem Zusammentreffen von Phenol und kohlensaurem Kali erklärt. Nebenbei beobachteten wir *„eine klein krystallisirende Säure, welche bei + 250° zu schmelzen schien, demnach Paraoxybenzoësäure sein könnte."* Wir haben diese letzte Beobachtung nicht weiter verfolgt und legen und legten daher keinen grofsen Werth auf dieselbe.

Die meisten Chemiker schreiben dagegen die angeführte Bildung der Salicylsäure einer der bei 155° schmelzenden Brombenzoësäure beigemengten isomeren Säure zu.

Viele Chemiker schliefsen sogar ganz allgemein von der Entstehung isomerer Verbindungen aus einem Ausgangspunkt auf ein dadurch erwiesenes, unbeabsichtigtes Vorhandensein von mehreren Ausgangspunkten, ohne an die vielen Fälle zu denken, in denen aus *einem* allgemein als einheitlich anerkannten

Ausgangspunkt mehrere isomere Abkömmlinge entstehen (Bildung der Nitrophenole, Brommitrobenzole, Brommitrobenzoësäuren u. s. w.).

Zuletzt hat Barth (diese Annalen **159**, 230) diesen Fall der Salicylsäurebildung ausführlich besprochen. Barth scheint beweisen zu wollen, dafs die Salicylsäurebildung doch nur einer geringen Verunreinigung der Brombenzoësäure zuzuschreiben ist, obgleich er sich nicht bestimmt und entschieden ausdrückt. Er sagt in Beziehung auf die angeführten Beobachtungen von Friedburg und mir „*Leider ist die Angabe**) *von Friedburg nicht richtig.*"

Wir fragen erstaunt, welche Angabe ist nicht richtig? Denn dafs Salicylsäure aus Brombenzoësäure entsteht, giebt Barth sogleich auf Seite 237 zu. Ferner, ob eine höher schmelzende Säure entsteht, hat Barth nicht untersucht, es ist diefs auch für diese Frage, wie aus dem früher angeführten Satz hervorgeht, unerheblich.

Barth scheint also an der Reinheit unserer Brombenzoësäure zu zweifeln, sonst wüfste ich nicht, was an der Bemerkung von Friedburg falsch sein sollte. Dafür spricht auch die Aeufserung Barth's Seite 237, dafs ich an der Reinheit meiner Säure gezweifelt hätte; aber gerade darum liefs ich aus fast überflüssiger Vorsicht Friedburg diese Versuche ausführen.

Die von Friedburg verwandte Säure zeigte einen durch wiederholte Umkrystallisation nicht veränderlichen Schmelzpunkt und überhaupt alle Eigenschaften einer reinen Verbindung.

Da ferner die isomeren Brombenzoësäuren sehr verschieden sind von dieser bei 155° schmelzenden Säure, so ist

*) Die oben angeführte Angabe, dafs aus *reiner* Brombenzoësäure Salicylsäure und eine sehr hoch schmelzende Säure entsteht.

nicht mehr Grund vorhanden, um ihre Reinheit anzuweifeln, als bei jeder bisher für rein gehaltenen Verbindung, wenn man nicht, wie gesagt, die Bildung der Salicylsäure aus einer Verunreinigung erklärt.

Auf meine Veranlassung hat daher Herr Retschy mit gröfster Sorgfalt die Versuche von Friedburg wiederholt.

Ehe ich aber zur Besprechung dieser Versuche übergehe, mufs ich noch folgende Bemerkung einschalten.

Barth scheint zu glauben; ich bezweifelte *die Bildung von Oxybenzoësäure bei Vertretung des Broms durch die Hydroxylgruppe in der Brombenzoësäure* (Schmelzpunkt 155°). Ich hielt aber diese Bildung für so *selbstverständlich* und für eine so wesentliche Grundlage meiner Versuche über die Ableitung isomerer Verbindungen aus einer Grundverbindung, dafs ich darüber kein Wort verlor. Ich habe nur behauptet und behaupte noch, dafs aus der Bildung von mehreren Oxysäuren beim Schmelzen von Brombenzoësäure mit Kali (bei Erhitzung über 200 bis 280°) *kein Schlufs auf die Reinheit der Brombenzoësäure gemacht werden darf.*

Herr G. Retschy hat nun folgenden Versuch ausgeführt: Brombenzoësäure aus Brom und Benzoësäure dargestellt wurde wohl 12mal umkrystallisirt. Sie bildete dann lange farblose Nadeln vom unveränderlichen Schmelzpunkt 155 bis 156° während der letzten vier Krystallisationen. 3 Grm. dieser Säure wurden mit einem grofsen Ueberschufs von Stangenkali und etwas Wasser in einer Platinschale eine Viertelstunde lang über einem einfachen Brenner eben geschmolzen erhalten. Die erkaltete Schmelze wurde dann mit Wasser in einen Kolben gebracht und mit Schwefelsäure angesäuert. Die mit Wasserdampf flüchtigen Säuren der Schmelze wurden darauf durch einen Kühler abdestillirt. Mit den Wasserdämpfen ging nur *Salicylsäure* und vielleicht etwas Phenol über (durch den Geruch bemerkbar, besonders im Rückstand). Das vorzüglich aus der sehr eingeengten Lösung der Schmelze übergehende

Wasser färbte Eisenchlorid rothblau. Die mit kohlensaurem Natron eingedampften Destillate schieden mit starker Salzsäure zersetzt nach 24 Stunden schwach gelbliche Nadeln ab, die auf einem gewogenen Filter gesammelt, etwas gewaschen und bei 100° getrocknet gewogen wurden. Ihr Gewicht betrug 0,0855 Grm., ihr Schmelzpunkt lag bei 153 bis 154°. Durch Papier verflüchtigt bildeten die Krystalle der Säure lange farblose Nadeln, die genau bei 155 bis 156° schmolzen und deren wässerige Lösung Eisenchlorid prachtvoll rothblau färbte.

Diesen Versuch hat Dr. Kiesow zweimal wiederholt, um den Wärmegrad zu bestimmen, bei dem diese Umsetzung vor sich geht.

Versuch I. Es wurde 6 Stunden lang von 230 bis 273° erhitzt; 2,1 Grm. der von Retschy benutzten Brombenzoësäure gaben dann 0,035 Grm. Salicylsäure.

Versuch II. Es wurde 8 Stunden lang von 193 bis 280° erhitzt; 2,004 Grm. Brombenzoësäure gaben dann 0,05 Grm. Salicylsäure.

Natürlich konnte nach diesem Verfahren nur ein Theil der Salicylsäure gewonnen werden, im Rückstand von der Destillation liefs sich stets noch etwas Salicylsäure nachweisen.

Es wurde nicht für nöthig erachtet, die leicht kenntliche Salicylsäure zu analysiren, sondern man begnügte sich mit sehr genauen Schmelzpunktsbestimmungen und der Eisenchloridfärbung.

Aus dem Rückstand, von welchem die Salicylsäure abgetrieben worden war, schieden sich verhältnifsmäfsig bedeutende Mengen von Säure ab, von denen die schwerlöslichsten Antheile weit über 200° schmolzen. Diese Säuren wurden nicht weiter untersucht.

Aus diesen Versuchen geht hervor, *dafs die ganz reine Brombenzoësäure beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure liefert* und zwar *nicht* nur, wie Barth angiebt, *„einige Milligramme“* auf 10 Grm. Brombenzoësäure.

Wir kommen nun zu der Frage, wie diese Bildung von Salicylsäure zu erklären ist?

Da erstens alle Thatsachen darauf hinweisen, dafs aus Brombenzoësäure (Schmelzpunkt 155°) bei unmittelbarer Vertretung des Broms durch die Hydroxylgruppe mittelst Kali nur die *Oxybenzoësäure* entstehen kann, und da ich zweitens bei meinen Untersuchungen niemals Umlagerungen der isomeren Brom-, Chlor- und Nitrobenzoësäuren beobachtet hatte, so glaubte ich diese Bildung auf einen Aufbau aus beim Schmelzen mit Kali gebildetem Phenol und kohlensaurem Kali erklären zu müssen.

$$C_6H_4Br.COOK + KOH = C_6H_4BrH + CO_3K_2 + KOH$$
$$= C_6H_5OH + CO_3K_2 + KBr = C_6H_4.OK.COOK + H_2O + KBr.$$

In ähnlicher Art bildet sich aus Phenol, Natrium und Kohlensäure die Salicylsäure, da in beiden Fällen Wasserstoff neben der Hydroxylgruppe im Phenol vertreten wird.

Durch die schönen Untersuchungen von Barth hielt ich diese Anschauung für bewiesen. Barth selbst aber erklärt diese Auffassung für falsch, einfach auf die Bemerkung hin, „Phenol zersetzt sich erst bei viel höheren Temperaturen, als sie im vorliegenden Falle gegeben wurden, in die beiden Oxybenzoësäuren u. s. w. Es ist schwer einzusehen, was mit diesem Satz widerlegt werden soll, da Friedburg und ich keine Temperaturangaben gemacht haben.

Aus diesem Grund hat Dr. Kiesow folgenden Versuch ausgeführt, welcher beweisen wird, dafs bei derselben Temperatur, bei der wir stets die Salicylsäure aus Brombenzoësäure bildeten, diese Säure auch aus Phenol und kohlensaurem Natron oder Kali entsteht.

10 Grm. reines käufliches Phenol, genau vom Siepepunkt 183 bis 184,5°, welches farblose, ganz feste Säulen bildete, wurde mit einem grofsen Ueberschufs an Kali (4 Stangen der gewöhnlichen Art) und 2,1 Grm. kohlensaurem Natron 8 Stunden lang zwischen 193 und 280° erhitzt. Die Schmelze wurde

dann ebenso wie die der Brombenzoësäure behandelt. Das erste abdestillirte Wasser enthielt sehr viel Phenol; erst die Mengen Wasser, die kein Phenol mehr enthielten, wurden auf Salicylsäure verarbeitet. Bei diesem Versuch wurden 0,047 Grm. Salicylsäure in schönen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 155 bis 156° erhalten. Ein Theil der Säure hatte sich beim Trocknen auf dem Filter verflüchtigt, so dafs auch aus diesem Grund längst nicht die gröfstmögliche Menge Salicylsäure erhalten wurde. Da man sich auf die entsprechende Untersuchung von Barth stützen konnte, so wurde auch hier die Salicylsäure nicht analysirt. Es wurde aber festgestellt, dafs 60 Grm. des benutzten Phenols für sich mit Wasser destillirt in dem zurückbleibenden phenolfreien Wasser keine Salicylsäure hinterliefsen.

Ich glaube, dieser Versuch beweist deutlich, dafs der Hergang von Friedburg und mir richtig erkannt worden ist; jedenfalls kann unsere Erklärung nicht durch eine unbewiesene Behauptung widerlegt werden. Es geht aus diesem Versuch ferner hervor, dafs die Kalischmelze, wie wir nie bezweifelt haben, zur Bestimmung der Reihe, zu welcher eine Verbindung gehört, benutzt werden kann; aber nur dann, wenn man die Mengenverhältnisse der entstandenen Verbindungen berücksichtigt und hauptsächlich wenn man die nebenher laufenden Zersetzungen beachtet, da durch die Schmelze leicht eine zur ursprünglich entstandenen isomere Verbindung entstehen kann.

Die zum Ausgangspunkt nicht gehörige Säure tritt unter Umständen in nicht unbedeutender Menge auf, es ist sogar nicht vorher zu sagen, ob sich nicht durch die Dauer der Schmelzung oder die Temperatur u. s. w. die Mengenverhältnisse der isomeren Säuren willkürlich werden verändern lassen.

Man sieht also, die Kalischmelze ist mit Vorsicht zu verwenden.

Göttingen, im Januar 1872.

Ueber einige Condensationsproducte des Aldehyds *);

von *Aug. Kekulé.*

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingelaufen den 14. Februar 1872).

I. *Theoretische Betrachtungen und historische Notizen über die Constitution des Benzols.*

Die Versuche, über welche ich im Nachfolgenden berichten will, wurden durch gewisse Betrachtungen über die Constitution des Benzols veranlafst, und ich halte es um so mehr für geeignet, wenigstens einige Andeutungen über diesen Gegenstand hier zu geben, als es mir vielleicht möglich sein wird, die Geschichte der Entwickelung unserer Ansichten über das Benzol durch Mittheilung einzelner wenig bekannter Momente zu ergänzen und meine eigenen Ansichten vollständiger darzulegen, als ich es seither für zweckmäfsig gefunden habe.

Als ich im Jahre 1865 meine Ansichten über die Constitution der aromatischen Verbindungen zuerst veröffentlichte **), stellte ich im Wesentlichen folgende Sätze auf, die freilich damals, der Natur der Sache nach, nicht so bestimmt gefafst waren, als wir sie jetzt auszudrücken gewohnt sind.

1) In allen aromatischen Substanzen kann eine gemeinschaftliche Gruppe, ein *Kern*, angenommen werden, der aus sechs Kohlenstoffatomen besteht.

2) Diese sechs Kohlenstoffatome sind so gebunden, dafs noch sechs Kohlenstoffverwandtschaften verwendbar bleiben.

*) Vgl. die vorl. Mittheilungen: Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **2**, 362, 365; **3**, 135, 604.

) Diese Annalen **137, 158.

3) Durch Bindung dieser sechs Verwandtschaften mit anderen Elementen, welche ihrerseits weitere Elemente in die Verbindung einführen können, entstehen alle aromatischen Substanzen.

4) Zahlreiche Fälle von Isomerie unter den Benzolderivaten erklären sich durch die relativ verschiedene Stellung der die verwendbaren Verwandtschaften des Kohlenstoffkerns bindenden Atome.

5) Die Art der Bindung der sechs Kohlenstoffatome in dem sechswerthigen Benzolkern, also die Structur dieses Kerns, kann man sich so vorstellen, dafs man annimmt, die sechs Kohlenstoffatome seien abwechselnd durch je eine und durch je zwei Verwandtschaften zu einer ringförmig geschlossenen Kette vereinigt.

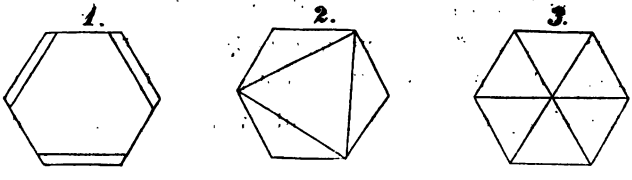
Es kommt mir nicht zu, die Frage zu erörtern, ob die Veröffentlichung dieser Hypothese für die weitere Entwickelung der Wissenschaft förderlich gewesen ist oder nicht; aber ich glaube nicht zu irren, wenn ich sage, dafs die vier ersten Sätze zur Zeit ihrer Aufstellung sich den damals bekannten Thatsachen direct anschlossen und dafs sie in nahezu allen seither gemachten Beobachtungen weitere Stützen fanden.

Der fünfte Satz ist an sich mehr hypothetischer Natur als die anderen, und ich habe wohl kaum nöthig, zu versichern, dafs ich die in ihm ausgesprochene Ansicht niemals für etwas Anderes gehalten habe als für eine Hypothese. Obgleich im Allgemeinen stillschweigend angenommen, ist er doch wiederholt Gegenstand der Discussion gewesen. In der That ergiebt sich direct aus den Principien der Werthigkeit, dafs über die Art der Bindung der sechs Kohlenstoffatome verschiedene Hypothesen aufgestellt werden können, und der in meiner ersten Mittheilung vorkommende Satz: „die einfachste Hypothese, welche man sich über diesen Gegenstand

bilden kann" u. s. w., zeigt wohl deutlich, dafs ich damals schon unter verschiedenen Hypothesen eine Auswahl traf.

Wenn man bei der Discussion der über die Art der Bindung der sechs Kohlenstoffatome möglichen Hypothesen nur die Fälle berücksichtigt, bei welchen diese sechs Atome einen geschlossenen Ring oder überhaupt eine einheitliche Gruppe bilden, so ist immer eine sehr beträchtliche Anzahl von Fällen in Rücksicht zu ziehen. Wenn dann aus der grofsen Beständigkeit des aromatischen Kerns auf eine möglichste Gleichgewichtslage oder auf möglichst eng gedrängte und symmetrische Bindung geschlossen werden soll, so vermindert sich die Anzahl der noch zulässigen Hypothesen beträchtlich. Will man weiter aus dem Gesammtverhalten der aromatischen Substanzen den Schlufs ziehen, die sechs verwendbaren Verwandtschaften seien auf die sechs Kohlenstoffatome einigermafsen gleichmäfsig vertheilt und sie seien zudem gleichwerthig, so bleibt nur eine verhältnifsmäfsig geringe Zahl von Hypothesen als zulässig übrig.

Stellt man nach dem schon oft benutzten Schema, und um von vornherein den Gedanken einer ringförmigen Bindung auszudrücken, die Kohlenstoffatome in ein Sechseck, und verbindet man diejenigen Kohlenstoffpaare, die man sich in nochmaliger Bindung denkt, durch weitere Striche, so gelangt man zu Figuren, von welchen sich die folgenden drei durch besondere Symmetrie auszeichnen :

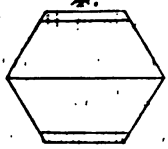


In jeder dieser drei schematischen Formeln ist eine gewisse Art der dichteren Bindung dreimal in Anwendung gebracht. In den Formeln 1 und 3 behält jedes Kohlenstoff-

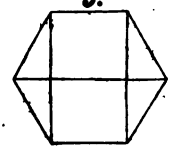
atom noch Eine Verwandtschaft; in 2 dagegen können drei Kohlenstoffatome durch je zwei Verwandtschaften thätig sein. Wenn man aus dem Verhalten der aromatischen Substanzen — wofür freilich zwingende Gründe nicht vorliegen — den Schluſs zieht, die sechs verwendbaren Verwandtschaften des aromatischen Kerns seien gleichmäſsig auf die sechs Kohlenstoffatome vertheilt, so verdienen nur die Schemata 1 und 3 noch weitere Berücksichtigung.

Nächst den mitgetheilten Formeln zeichnen sich noch die folgenden beiden durch Symmetrie aus:

4.



5.



Auch sie drücken den Gedanken aus, daſs jedes der sechs Kohlenstoffatome noch durch Eine Verwandtschaft thätig sein kann.

Alle sonst noch denkbaren Gruppirungen, gleichgiltig ob die durch 1, 2 und 3 ausgedrückten Bindungsweisen in andere Stellung gebracht, oder ob mehrere derselben anders combinirt werden, als dieſs in 4 und 5 geschehen ist, führen zu so grofsen Unwahrscheinlichkeiten, daſs von ihnen nicht weiter die Rede zu sein braucht.

Das Schema 1 drückt nun die Hypothese aus, die ich ursprünglich mitgetheilt habe. Eine etwas modificirte Auffassung, auf die ich hier nicht näher eingehen will, gab bald nachher Havrez *). Dann machte Dewar **) darauf aufmerksam, daſs über die Bindung der sechs Kohlenstoffatome mancherlei Hypothesen aufgestellt werden können, unter

*) Principes de la chimie unitaire par P. Havrez, 1866; vgl. Kekulé, Lehrb. der org. Chem. II, 515.

**) Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, Session 1866 bis 1867, 82.

welchen er auch die durch das Schema 4 ausgedrückte aufführt. Später gab Claus *) ausführliche Betrachtungen über einzelne dieser Hypothesen; er discutirte wesentlich diejenigen, die durch die Schemata 3 und 5 ausgedrückt sind, und entschied sich dann zu Gunsten von Nr. 3, wie ihm denn überhaupt „Kerne mit centraler und kreuzweiser Bindung besonders wahrscheinlich" erschienen. Die durch Schema 4 ausgedrückte Ansicht wurde von Städeler **) 1868 ausgesprochen und begründet. Das von Kolbe ***) als rationeller Ausdruck für die chemische Constitution des Benzols mitgetheilte Symbol:

$$\left.\begin{matrix} CH \\ CH \\ CH \\ H_3 \end{matrix}\right\} C_3$$

fällt mit dem Schema 3 zusammen; vorausgesetzt, dafs man eine Ansicht über die Art der Bindung der Kohlenstoffatome hineinliest, die der Autor gewifs nicht durch sein Symbol hat ausdrücken wollen. Die von Carius †) gebrauchte Formel:

$$\underbrace{C_H^{CH}}\quad\underbrace{C_H^{CH}}\quad C_H^{CH}$$

ist an sich nicht ganz deutlich. Man weifs nicht, ob die kleiner geschriebenen Kohlenstoffatome zweiwerthig, oder ob und wie sie gebunden gedacht werden sollen. Soll sich oben dieselbe Bindung wiederholen wie unten, so fällt diese Auffassung mit der des Schema's 5 zusammen. In neuerer Zeit hat endlich Ladenburg ††) für die Formel 5 eine Lanze

*) Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organischen Chemie von A. Claus. Freiburg 1867, 207.

) Journal für praktische Chemie **102, 105.

***) Ueber die chemische Constitution der org. Kohlenwasserstoffe, von H. Kolbe. Braunschweig 1869, 11.

†) Diese Annalen **148**, 287.

††) Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 1869, 140 u. 172.

gebrochen, während Wichelhaus *) meint, die Auffassung 4 sei wohl geeignet, den verschiedenen Anforderungen Genüge zu leisten.

Es würde zu weit führen, wenn ich alle die Gründe zusammenstellen und discutiren wollte, die für und wider diese verschiedenen Ansichten beigebracht werden können und beigebracht worden sind; ich darf also wohl auf das verweisen, was von den genannten und anderen Fachgenossen über diesen Gegenstand mitgetheilt worden ist **).

Ich mufs jetzt bemerken, dafs auch mir die durch die Schemata 3 und 5 ausgedrückten Ansichten längere Zeit eine besondere Wahrscheinlichkeit zu haben schienen; und zwar wesentlich aus folgenden Gründen. Es mufs angenommen werden, dafs die Atome eines polyatomen Moleculs räumlich so angeordnet sind, dafs sie allen Anziehungskräften möglichst genügen können. Die Anordnung vieler Atome in einer Ebene wird zwar dadurch nicht ausgeschlossen, aber sie scheint auf den ersten Blick wenig wahrscheinlich zu sein. So könnte man veranlafst werden, denjenigen Anschauungen über das Benzol eine gröfsere Wahrscheinlichkeit zuzuschreiben, aus welchen sich eine regelmäfsige Anordnung der sechs Kohlenstoffatome im Raume herleitet. Der durch das Schema 1 ausgedrückte Gedanke entspricht nun schon in der Betrachtung einer ebenen Anordnung, und auch das Modell, welches ich zur Versinnlichung unserer Vorstellungen über die Verkettung der Atome vor längerer Zeit empfohlen habe ***), führt zu einer Figur, in welcher alle Atome in einer und derselben Ebene stehen. Die Schemata 3 und 5 lassen sich

*) Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 1869, 197.

) Vgl. V. Meyer, diese Annalen **156, 295 und **159**, 24; Hübner das. **158**, 33 und Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1871, 611.

***) Zeitschrift für Chemie 1867, 218.

durch das Modell in je zwei Weisen ausdrücken; die eine Form des Schema's 5 ist ein dreiseitiges Prisma mit den sechs Kohlenstoffatomen in den sechs Ecken; die schönere Form des Schema's 3 hat Aehnlichkeit mit einem auf einer Dreiecksfläche aufliegenden, etwas platt ausgebildeten Octaëder. Die von Wichelhaus empfohlene, durch das Schema 4 ausgedrückte Ansicht führt im Modell zu einer unsymmetrischen Figur.

Solche Betrachtungen und die Form derartiger Modellfiguren hatten mich Anfangs bestochen und während längerer Zeit geneigt gemacht, den durch die Schemata 3 und 5 ausgedrückten Ansichten eine besondere Wahrscheinlichkeit zuzuschreiben. Durch chemische Erwägungen bin ich dann wieder dazu geführt worden, meiner ursprünglichen Ansicht den Vorzug zu geben. Da zahlreiche Gründe zu Gunsten dieser Ansicht in letzter Zeit von anderer Seite vorgebracht worden sind, so kann ich mich hier auf wenige Andeutungen beschränken.

Die Bildung des Benzols aus Acetylen und die Synthese des Mesitylens aus Aceton erklären sich bei dieser Auffassung eben so leicht wie bei irgend einer anderen, und jedenfalls symmetrischer und deshalb eleganter, wie bei den durch die Schemata 4 und 5 ausgedrückten Ansichten. Die Beziehungen des Naphtalins und auch des Anthracens zu Benzol, so wie wir dieselben — freilich ohne zwingenden Grund — jetzt auffassen, lassen sich klar und deutlich ausdrücken, was bei Schema 3 und 5 nicht der Fall ist. Am meisten Werth glaube ich auf die Additionsfähigkeit des Benzols legen zu müssen. Da nämlich das Aethylen in derselben Weise wie das Benzol sich zu Chlor oder Brom zu addiren vermag, und da in dem Aethylen doch wohl doppelt gebundene Kohlenstoffatome angenommen werden müssen, so scheint die Annahme berechtigt oder wenigstens wahrscheinlich, eine solche Additionsfähigkeit

werde durch doppelte Kohlenstoffbindung hervorgebracht; die doppelte Bindung wird zur Hälfte gelöst und an die so verwendbar werdenden Kohlenstoffverwandtschaften tritt das sich addirende Haloïd. Im Aethylen ist die doppelte Bindung einmal vorhanden; es werden zwei Chloratome addirt. Im Benzol nimmt das Schema 1 drei doppelte Bindungen an, und dem entsprechend addiren sich auch drei Molecule oder sechs Atome. Wollte man den durch die Schemata 3 oder 5 ausgedrückten Ansichten den Vorzug geben, so müfste man annehmen, dafs auch Kohlenstoffatome, die nur in einfacher Bindung stehen, durch derartige Reactionen gelöst werden können, wofür unter den einfacheren Kohlenstoffverbindungen kein Beispiel bekannt ist. Bei der durch das Schema 4 ausgedrückten Ansicht müfste sogar die Annahme gemacht werden, dafs einfach gebundene und doppelt gebundene Kohlenstoffatome sich in gleicher Weise und mit gleicher Leichtigkeit zu lösen vermögen, was gewifs nicht wahrscheinlich ist. Zudem bringen alle diese Formeln (3, 4 und 5) in Betreff der Anzahl der Additionsproducte völlig in Verwirrung.

Zwei Bedenken, welche gegen meine Benzolformel vorgebracht worden sind, müssen jetzt berührt und das eine derselben etwas eingehender besprochen werden.

Nach der durch das Schema 1 ausgedrückten Ansicht sind die sechs Wasserstoffatome des Benzols absolut gleichwerthig. Es kann also nur Eine Art von Pentachlorbenzol geben. Die Existenz eines zweiten Pentachlorbenzols ist mit dieser Ansicht völlig unverträglich. Ich will die über die beiden Pentachlorbenzole vorliegenden Angaben nicht der Kritik unterziehen, aber ich glaube, man darf dem auf ihre Existenz begründeten Einwand kein allzu grofses Gewicht beilegen. Die Erfahrungen der neueren Zeit, und namentlich diejenigen, welche Beobachtungen betreffen, die mit der Benzoltheorie im Widerspruch zu sein schienen, rechtfertigen gewifs einiger-

mafsen die Vermuthung, dafs das eine der beiden Pentachlorbenzole durch genauere Untersuchung verschwinden werde.

Andererseits kann zu Gunsten dieser Benzolformel, und besonders der jetzt in Rede stehenden, aus ihr sich herleitenden Consequenz, angeführt werden, dafs sonst kein Fall von Isomerie bei Monoderivaten des Benzols beobachtet worden ist, und dafs specielle, auf Darstellung derartiger Isomerieen gerichtete Versuche, deren auch ich manche angestellt habe, stets negative Resultate geliefert haben.

Gewichtiger erscheint, wenigstens auf den ersten Blick, ein zweiter Einwand gegen die durch das Schema 1 ausgedrückte Benzolformel. Man sagt, und mit scheinbarem Recht, die Kohlenstoffpaare des Benzols seien zweierlei Art, doppelt gebundene und einfach gebundene. Für Biderivate mit benachbarter Stellung müsse es also, der Theorie nach, stets zwei Modificationen geben, je nachdem die Vertretung an C = C oder an C — C stattgefunden habe. So werde die Zahl isomerer Biderivate zu 4, während thatsächlich nie mehr als drei bekannt seien. Einzelne Chemiker haben daher die Benzolformel 1 verlassen und sich einer der durch 3 oder 5 ausgedrückten Ansichten zugewandt. Andere meinen, eine solche Verschiedenheit sei zwar ideell vorhanden, aber ein so feiner Unterschied der Structur übe keinen merklichen Einflufs auf die Eigenschaften aus, er bedinge Unterschiede, für deren Erkennung wir noch keine Mittel besitzen *). Ob die Schwierigkeit durch solche Hypothesen gehoben wird, lasse ich dahingestellt; ich meinerseits würde die von mir herrührende Benzolformel fallen lassen, wenn ich sie nur durch derartige Annahmen noch retten könnte. Dafs Ladenburg und mit ihm Andere auf die mögliche Verschiedenheit der Biderivate 1, 2 und 1, 6 (C=C, und C—C) wohl allzuviel

*) V. Meyer, diese Annalen **156**, 295.

Werth legen, habe ich mehrfach zu äufsern Gelegenheit genommen. Ich bin schon seit lange der Meinung, diese Ansicht leite sich mehr aus der Form ab, deren wir uns bedienen, als aus dem Gedanken, welchen diese Form in etwas unvollkommener Weise ausdrückt.

Ich halte es jetzt für geeignet, meine Ansichten über diesen Gegenstand etwas ausführlicher darzulegen. Dieſs nöthigt mich freilich dazu, eine Hypothese mitzutheilen, die ich mir schon seit Jahren über die Art der Bewegung der Atome im Molecul gebildet habe, und deren Veröffentlichung ich auch jetzt noch zurückgehalten hätte, wenn ihre Anwendung auf das Benzol nicht zu Schlüssen führte, die mir für die Theorie des Benzols von Wichtigkeit zu sein scheinen. Dabei muſs ich zunächst bemerken, daſs ich für den Augenblick von dieser Hypothese nur diejenigen Punkte berühren werde, die mit dem in Rede stehenden Gegenstand in engster Beziehung stehen; zahlreiche andere Details meiner allgemeinen Anschauung bleiben also vorläufig unerörtert.

Die Atome müssen in den Systemen, die wir Molecule nennen, in fortwährender Bewegung angenommen werden. Diese Ansicht ist von Physikern und Chemikern schon häufig ausgesprochen und schon im ersten Theil meines Lehrbuchs wiederholt erörtert worden. Ueber die Form der intramolecularen Atombewegungen hat meines Wissens noch Niemand sich geäufsert. Die Chemie wird nun jedenfalls die Anforderung stellen müssen, daſs eine solche mechanische Hypothese dem von ihr erkannten Gesetz der Verkettung der Atome Rechnung trage. Eine planetarische Bewegung der Atome ist also nicht zulässig; die Bewegung muſs jedenfalls der Art sein, daſs alle Atome des Systems in derselben relativen Anordnung verharren, also stets zu einer mittleren Gleichgewichtslage zurückkehren. Wenn man nun unter den zahlreichen Vorstellungen, die man sich etwa bilden könnte,

diejenige auswählt, welche am Vollständigsten den chemischen Anforderungen Rechnung trägt und sich am engsten an die Vorstellung anschliefst, welche die heutige Physik sich über die Art der Bewegung der Molecule gebildet hat, so wird man die folgende Annahme wohl für die wahrscheinlichste halten dürfen.

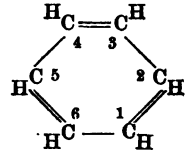
Die einzelnen Atome des Systems prallen in einer im Wesentlichen geradlinigen Bewegung an einander an, um sich, als elastische Körper, wieder von einander zu entfernen. Was man in der Chemie durch Werthigkeit (oder Atomigkeit) bezeichnet, gewinnt jetzt eine mehr mechanische Bedeutung: die Werthigkeit ist die relative Anzahl der Stöfse, welche ein Atom in der Zeiteinheit durch andere Atome erfährt. In derselben Zeit, in welcher die einwerthigen Atome eines biatomen Moleculs einmal aneinander prallen, kommen, bei gleicher Temperatur, zweiwerthige Atome eines ebenfalls biatomen Moleculs zweimal zum Stofs. Unter denselben Bedingungen ist in der Zeiteinheit bei einem aus zwei einwerthigen und einem zweiwerthigen Atome bestehenden Molecul die Anzahl der Stöfse für das zweiwerthige Atom = 2, für jedes der einwerthigen = 1.

Zwei Atome des vierwerthigen Kohlenstoffs prallen, wenn sie, wie wir jetzt sagen, durch Eine Verwandtschaft gebunden sind, in der Zeiteinheit — also in der Zeit, in welcher der einwerthige Wasserstoff seine Bahn einmal zurücklegt —, einmal aneinander; sie stofsen in derselben Zeiteinheit noch mit drei anderen Atomen zusammen. Kohlenstoffatome, die wir jetzt doppelt gebunden nennen, prallen in der Zeiteinheit zweimal aneinander und erleiden in derselben Zeiteinheit nur zwei Stöfse durch andere Atome *) u. s. w.

*) Diese Vorstellung über die Bewegung der Atome im Molecul läfst sich durch phenakistoscopische Bilder sehr schön anschaulich machen.

Ueberträgt man diese Anschauung auf das Benzol, so erscheint die von mir vorgeschlagene Benzolformel als ein Ausdruck der folgenden Vorstellung. Jedes Kohlenstoffatom prallt in der Zeiteinheit dreimal an andere Kohlenstoffe und zwar an zwei andere Kohlenstoffatome an; einmal an das eine, zweimal an das andere. In derselben Zeiteinheit trifft es auch einmal mit dem Wasserstoff zusammen, welcher während derselben Zeit seine Bahn einmal zurücklegt.

Stellt man nun das Benzol durch die bekannte Sechseckformel dar, und berücksichtigt man irgend eins der sechs Kohlenstoffatome, z. B. das mit 1 bezeichnete:



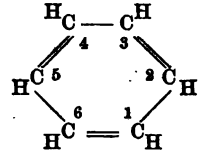
so kann man die Stöfse, welche es in der ersten Zeiteinheit erfährt, ausdrücken durch:

1. 2, 6, h, 2,

worin h den Wasserstoff bedeutet. In der zweiten Zeiteinheit wendet sich dasselbe Kohlenstoffatom, welches gerade von 2 kommt, zunächst zu dem Kohlenstoff 6. Seine Stöfse während der zweiten Zeiteinheit sind:

2. 6, 2, h, 6.

Während die Stöfse der ersten Zeiteinheit durch die oben geschriebene Formel ausgedrückt werden, finden die der zweiten ihren Ausdruck in der folgenden Formel:



Dasselbe Kohlenstoffatom ist also in der ersten Zeiteinheit mit einem der beiden benachbarten, in der zweiten dagegen

mit dem anderen der benachbarten Kohlenstoffatome in doppelter Bindung.

Das einfachste Mittel aller Stöfse eines Kohlenstoffatoms ergiebt sich aus der Summe der Stöfse der beiden ersten Zeiteinheiten, die sich dann periodisch wiederholen. Dieses Mittel ist also:

2, 6, h, 2, 6, 2, h, 6;

und man sieht daher, dafs jedes Kohlenstoffatom mit den beiden anderen, mit welchen es zusammenstöfst, gleich oft zusammenprallt, also zu seinen beiden Nachbarn genau in derselben Beziehung steht. Die gewöhnliche Benzolformel drückt natürlich nur die in Einer Zeiteinheit erfolgenden Stöfse, also die eine Phase, aus, und so ist man zu der Ansicht verleitet worden, Biderivate mit den Stellungen 1,2 und 1,6 müfsten nothwendig verschieden sein. Wenn die eben mitgetheilte Vorstellung oder eine ihr ähnliche für richtig gehalten werden darf, so folgt daraus, dafs diese Verschiedenheit nur eine scheinbare, aber keine wirkliche ist.

So wahrscheinlich nach allen diesen Betrachtungen die von mir ursprünglich vorgeschlagene Benzolformel auch erscheinen mag, so kann doch nicht verkannt werden, dafs eine endgültige Lösung der Frage nach der inneren Constitution des Benzols kaum anders als auf dem Weg des Experiments erwartet werden kann. Es könnte nun freilich bei oberflächlicher Betrachtung scheinen, als sei eine derartige Frage dem Experiment überhaupt nicht zugänglich; bei genauerer Erwägung zeigt sich indefs, dafs an der Lösung doch nicht verzweifelt werden darf.

Die Structur des Benzols ist nämlich offenbar endgültig festgestellt, sobald es gelingt, diesen Kohlenwasserstoff synthetisch so darzustellen, dafs die Art der Synthese über die Art der Bindung der Kohlenstoffatome keinen Zweifel läfst. Da nun aus Aceton das mit dem Benzol homologe Mesitylen

erhalten werden kann, so schien mir zunächst der Aldehyd als Ausgangspunkt zu einer etwaigen Synthese des Benzols berücksichtigt werden zu müssen. Drei Molecule Aldehyd minus drei Moleculen Wasser enthalten die Elemente des Benzols.

Man erinnert sich nun, dafs Lieben *) schon vor längerer Zeit einen Körper dargestellt hat, der, wie er sich ausdrückt, durch den Einfluſs schwacher Affinitäten entsteht, und bei dessen Bildung sich zwei Aldehydmolecule unter Austritt von Wasser vereinigen. Lieben sah diese Substanz für den Aether des Aldehyds an und gab ihr die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O$. Man weifs weiter, dafs Baeyer **) über die Condensation des Aldehyds einige Versuche angestellt hat, die jedoch zu keinen bestimmten Resultaten führten. Man wird zugeben müssen, dafs Baeyer's Angaben von einer neuen Untersuchung eher abschrecken, als dazu aufmuntern mufsten, und wenn ich mich dennoch entschlofs, in dieser Richtung neue Versuche anzustellen, so geschah diefs, weil mir das Problem der Benzolsynthese von ganz besonderer Wichtigkeit zu sein schien, und weil ich zudem die von Baeyer ausgesprochene Ansicht über die Condensation dreier Aldehydmolecule nicht gerade für besonders wahrscheinlich hielt.

Der Aldehyd konnte sich, so schien mir, in verschiedener Weise condensiren. Es war denkbar, dafs drei Aldehydmolecule sich unter Austritt von nur einem Molecul Wasser zu der Verbindung $C_6H_{10}O_2$ vereinigen; also zu der Substanz, deren Bildung Baeyer voraussetzt, und aus welcher, seiner Ansicht nach, das nach Terpentinöl riechende, chlorhaltige Product $C_6H_{10}Cl_4$ entstanden war. Dann hätte der Vorgang durch folgende Formeln ausgedrückt werden können, in

*) Diese Annalen **106**, 336.

) Diese Annalen Suppl. **5, 79 bis 81.

welchen die während der Condensation austretenden Atome eingeklammert sind:

$$\begin{matrix} H_2(H)C-COH \\ | \\ H(O)C-CH_2 \end{matrix} \text{ giebt } \begin{matrix} H_2C-COH \\ | \\ HC-CH_2 \\ | \\ H_2C-COH \end{matrix}.$$

Würde sich aus dem gebildeten Condensationsproduct (einem zweiwerthigen Aldehyd), durch Elimination von Wasser, oder würde sich aus dem ihm entsprechenden Chlorid $C_6H_{10}Cl_4$ durch Entziehen von Salzsäure Benzol darstellen lassen, so wäre jedenfalls die von mir bevorzugte Benzolformel nicht mehr zulässig, und man würde wohl derjenigen Hypothese den Vorzug geben müssen, welche oben durch das Schema 3 ausgedrückt wurde.

Wahrscheinlicher als diese Art der Condensation schien mir, nach bekannten Analogieen, die folgende. Zwei Aldehydmolecule treten unter Elimination von einem Molecül Wasser zu einer Substanz von der Formel C_4H_6O zusammen. Dann mufs die Condensation nach folgendem Schema erfolgen:

$$\begin{matrix} CH_3-C(O)H \\ = \\ H(H_2)C-COH \end{matrix} \quad \begin{matrix} CH_2-CH \\ \| \\ CH-COH \end{matrix} = CH_2-CH=CH-COH$$

und das Product mufs das Verhalten eines einwerthigen Aldehyds zeigen. Kann dieses Product mit einem weiteren Aldehydmolecul in derselben Weise nochmals Condensation erfahren, so mufs ein Körper von der empirischen Formel C_6H_8O entstehen, dessen Bildung sich durch folgendes Schema ausdrücken läfst:

$$\begin{matrix} CH_3-CH=CH-C(O)H \\ = \\ C(H_2)H-COH \end{matrix} = CH_3-CH=CH-CH=CH-COH.$$

Läfst sich diesem Product dann Wasser entziehen oder kann das ihm entsprechende Chlorid $C_6H_8Cl_2$ zwei Salzsäuremolecule eliminiren, so mufs Benzol oder wenigstens ein Kohlenwasserstoff von der Formel des Benzols erhalten werden. Ist

dieser Kohlenwasserstoff wirklich Benzol, so ist die von mir vorgeschlagene Benzolformel zwar nicht absolut bewiesen, aber doch wenigstens sehr wahrscheinlich.

Ich mufs nun gleich weiter bemerken, dafs es mir bis jetzt nicht gelungen ist, aus dem Aldehyd Benzol oder auch nur einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Benzols darzustellen. Meine Versuche beweisen, dafs die Condensation des Aldehyds nach den Gesetzen erfolgt, welche ich in zweiter Linie erörtert habe; aber die Gewinnung des zweiten Condensationsproductes (C_6H_8O) ist mit so grofsen Schwierigkeiten und so grofsen Verlusten verbunden, dafs es mir bis jetzt nicht gelungen ist, die Condensation weiter fortzuführen.

II. *Condensation von Aldehyd unter Wasseraustritt.*

Ich habe zunächst die Condensation des Aldehyds mittelst Salzsäure versucht und mich dabei bei einzelnen Operationen möglichst den von Baeyer gegebenen Vorschriften angeschlossen. Die Einwirkung verläuft etwa so wie es Baeyer angiebt, je nach der Menge der Salzsäure und je nach der Temperatur bald rascher, bald langsamer. Statt das Product mit Phosphorsuperchlorid zu behandeln, habe ich es zunächst mit Wasserdampf und dann für sich der Destillation unterworfen. Dabei wurde stets ein Körper erhalten, der vollständig den Geruch und annähernd den Siedepunkt des sogenannten Acraldehyds besafs. Gleichzeitig wurde ein krystallinisches Product beobachtet, dessen Analyse zu der Formel C_4H_7ClO führte, und von dessen Natur ich mir Anfangs keine Rechenschaft zu geben vermochte. Bei einzelnen Operationen wurde aufserdem ein mit Wasserdämpfen flüchtiger und schön krystallisirender Körper erhalten, dessen Analyse zu der Formel $C_{10}H_{18}Cl_2O_3$ führt.

Diese Beobachtungen liefsen es wahrscheinlich erscheinen, dafs sich zunächst nur zwei Aldehydmolecule condensiren. Sie liefsen es wünschenswerth erscheinen, zunächst den sogenannten Acraldehyd einer genauen Untersuchung zu unterwerfen und gleichzeitig die von Lieben als Aldehydäther bezeichnete Verbindung von Neuem darzustellen.

Der Versuch zeigte bald, dafs der Aldehyd bei Einwirkung gröfserer Mengen von Chlorzink fast vollständig verharzt und sogar verkohlt. Die Menge des Chlorzinks wurde dann schrittweise vermindert, und es ergab sich, dafs der Aldehyd, wenn er mit wenig Chlorzink, zweckmäfsig sogar bei Anwesenheit von etwas Wasser, längere Zeit auf 100° erhitzt wird, reichliche Mengen eines Körpers liefert, der alle Eigenschaften besitzt, welche Bauer *) für den Acraldehyd angiebt. Eine genauere Untersuchung lehrte, dafs diese Substanz nur schwer in völlig trockenem Zustand erhalten werden kann, und dafs sie, nach vollständiger Reinigung, nach der Formel C_4H_6O zusammengesetzt ist, nicht aber nach der Formel $C_4H_8O_2$, welche Bauer dem Acraldehyd zuschreibt.

Eine Wiederholung der Versuche von Lieben **) führte, so weit es den Verlauf der Reaction, die Eigenschaften und die Zusammensetzung des gebildeten Productes angeht, im Wesentlichen zu einer Bestätigung von Lieben's Angaben. Das nach Lieben's Vorschriften dargestellte Product erwies sich als völlig identisch mit dem vermittelst Chlorzink dargestellten Körper. Beide wurden als identisch mit der Substanz erkannt, die ich durch Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd erhalten hatte und von welcher oben die Rede war.

Ich will weiter unten auf die Darstellung und die Eigenschaften des so erhaltenen Körpers näher eingehen, und zu-

*) Vgl. Wurtz, diese Annalen **108**, 84; Bauer, daselbst **117**, 141.

) Diese Annalen **106, 336.

nächst über seine chemische Natur und seine innere Constitution Einiges bemerken. Die Substanz zeigt im reinen Zustand durchaus nicht die leichte Verharzbarkeit, oder die aufserordentliche Veränderlichkeit, von welcher Liebe n und Baeyer sprechen. Sie kann in verschlossenen Gefäfsen unverändert aufbewahrt werden und wird nur durch anhaftende Salzsäure oder sonstige Verunreinigungen zu weiterer Condensation geneigt. Durch Oxydation, und zwar schon durch freiwillige Oxydation an der Luft, geht sie mit ausnehmender Leichtigkeit in eine krystallisirbare Säure über, die nichts anderes als Crotonsäure ist. Das Condensationsproduct des Aldehyds mufs also, wie dieſs aus den oben mitgetheilten Betrachtungen vorhergesehen werden konnte, als Crotonaldehyd angesehen werden.

Schon die Bildung dieses Crotonaldehyds läfst kaum einen Zweifel darüber, dafs er die beiden mittleren Kohlenstoffatome in dichterer Bindung enthält, und dafs er nach dem oben schon mitgetheilten Schema entstanden ist:

$$\begin{matrix} CH_3-C(O)H \\ C(H_2)H-COH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2-CH \\ \| \\ CH-COH \end{matrix} = CH_3-CH=CH-COH.$$

Wollte man nämlich annehmen, bei der Condensation sei nur eines der austretenden Wasserstoffatome aus einer CH_3-Gruppe, das andere dagegen aus einer COH-Gruppe entnommen worden, so würde das Product nicht mehr die aldehydbildende Gruppe COH enthalten und es könnte also auch die Eigenschaften eines Aldehyds nicht zeigen. Dafs aber die beiden Wasserstoffatome aus einer und derselben Methylgruppe herrühren und nicht etwa aus beiden, — eine Annahme, welche für den aus Aldehyd entstehenden Crotonaldehyd zu der Formel $CH_2=CH-CH_2-COH$ führen würde, — kann wohl mit ziemlicher Sicherheit aus der offenbar analogen, von Bertagnini entdeckten und schon öfter interpretirten Synthese der Zimmtsäure geschlossen werden.

$$\begin{matrix} C_6H_5-C(O)H \\ C(H_2)H-COCl \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5-CH \\ \| \\ CH-COCl \end{matrix} = C_6H_5-CH=CH-COCl.$$

In diesem Fall ist die Constitution des Productes mit ziemlicher Sicherheit festgestellt und man kann auch kaum annehmen, dafs der mit dem aromatischen Kern schon verbundene Kohlenstoff nochmals in diese aromatische Gruppe eingreife. Dieselbe Condensation wird aber dann für die Bildung des Crotonaldehyds aus Aldehyd zum Mindesten sehr wahrscheinlich.

Man sieht also, dafs für die Condensation des Aldehyds offenbar dasjenige Gesetz der Condensation angenommen werden mufs, welches Baeyer in der Nachschrift zu seiner ausführlichen Abhandlung über die Condensationsproducte des Acetons andeutet *). Die in dieser Nachschrift und in der Abhandlung selbst mitgetheilten Ansichten, und Baeyer's spätere Betrachtungen über die Condensation des Aldehyds **) zeigen, dafs man sich im Allgemeinen über den Mechanismus solcher Condensationen sehr verschiedene Vorstellungen bilden kann, und dafs ein sicheres und in allen Fällen zutreffendes Gesetz der Condensation noch nicht ermittelt ist. Wenn man die gewifs wahrscheinliche Annahme machen will, das dem Aldehyd in vieler Hinsicht ähnliche Aceton condensire sich in derselben Art, so wird man der Auffassung, welche Baeyer in der oben schon erwähnten Nachschrift andeutet, den Vorzug vor den in der Abhandlung selbst entwickelten Ansichten geben müssen, und man wird daher den Mesitäther als ein Aceton ansprechen und durch folgende Formel ausdrücken dürfen :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=CH-CO-CH_3.$$

*) Diese Annalen **140**, 306.

) Daselbst **140, 303 und Suppl. **5**, 81.

Crotonaldehyd. — Der Aldehyd erleidet bei Einwirkung sehr vieler Substanzen Condensation unter Bildung von Crotonaldehyd. Spuren von Salzsäure, oder Schwefelsäure, Chlorzink, die von Lieben schon angewandten und zahlreiche andere Salze wirken in dieser Weise. Die Condensation findet selbst bei gewöhnlicher Temperatur statt, aber sie erfolgt dann meistens sehr langsam; durch Erhitzen wird sie wesentlich beschleunigt.

Die beste Ausbeute an Crotonaldehyd wurde nach folgendem Verfahren erhalten. Man setzt zu reinem Aldehyd sehr wenig Chlorzink und einige Tropfen Wasser, und erhitzt, zweckmäfsig in Sodawasserflaschen, ein oder zwei Tage auf 100°. Man destillirt im Wasserbad den unveränderten Aldehyd ab und setzt die Destillation in einem Strom von Wasserdampf fort. Im Rückstand bleiben höhere Condensationsproducte, von welchen weiter unten die Rede sein soll. Mit den Wasserdämpfen destillirt der Crotonaldehyd über, neben einer geringen Menge höherer Condensationsproducte. Wenn der unverändert gebliebene Aldehyd, mit welchem stets etwas Crotonaldehyd abdestillirt, von Neuem mit Chlorzink erhitzt werden soll, so ist es zweckmäfsig, die erste Erhitzung nicht allzulange, höchstens 24 Stunden, dauern zu lassen; man vermeidet so, wenigstens theilweise, die Bildung höherer Condensationsproducte. Der mit dem Wasser überdestillirte Crotonaldehyd schwimmt nur zum Theil als leichtere Schicht auf dem Wasser; eine beträchtliche Menge ist in dem Wasser gelöst. Unterwirft man diese Lösung der Destillation, so geht der Crotonaldehyd mit dem zuerst abdestillirenden Wasser über, und man kann also, indem man nach jeder Destillation den aufschwimmenden Aldehyd abhebt und die wässerige Lösung so lange und so oft destillirt als sie noch stark stechend riecht, fast allen Crotonaldehyd gewinnen. Aus der letzten wässerigen Flüssigkeit wird der Crotonaldehyd durch

Chlorcalcium abgeschieden. Schliefslich trocknet man mit Chlorcalcium und rectificirt, wobei der Crotonaldehyd zwischen 103 und 105° überdestillirt, während wieder geringe Mengen höher siedender und complicirter zusammengesetzter Destillationsproducte erhalten werden.

Ueber die Gewinnung des Crotonaldehyds aus den bei Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd entstehenden Producten soll weiter unten, gelegentlich des Körpers $C_{10}H_{12}Cl_2O_3$ Näheres mitgetheilt werden.

Der Crotonaldehyd hält hartnäckig Wasser zurück, und es gelingt, wie es scheint, nur sehr schwer, ihn in völlig trockenem Zustand darzustellen. Wiederholt mit Chlorcalcium behandelte Producte zeigten doch noch einen etwas zu niedrigen Kohlenstoff- und einen zu hohen Wasserstoffgehalt.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden:

1. 0,1797 Grm. gaben 0,4450 Kohlensäure und 0,1480 Wasser.
2. 0,1810 Grm. gaben 0,4463 Kohlensäure und 0,1470 Wasser.
3. 0,2095 Grm. gaben 0,5190 Kohlensäure und 0,1688 Wasser.
4. 0,2120 Grm. gaben 0,5186 Kohlensäure und 0,1732 Wasser.

Die Formel C_4H_6O verlangt:

	Theorie		1.	2.	3.	4.
C_4	48	68,57	67,54	67,25	67,56	66,71
H_6	6	8,57	9,15	9,02	8,95	9,08
O	16	22,86	—	—	—	—
	70	100,00.				

Aehnliche Schwierigkeiten in Betreff der Reindarstellung scheint auch Lieben beobachtet zu haben.

Der Crotonaldehyd ist eine farblose Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren etwas gelb färbt. Er siedet bei 104 bis 105°, riecht Anfangs angenehm obstartig, dann höchst stechend, dem Acrolein ähnlich. In Wasser ist er ziemlich löslich, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Er zieht aus der Luft Sauerstoff an und bildet direct krystallisirte Crotonsäure; auch von Silberoxyd wird er leicht zu Crotonsäure oxydirt. Die Ein-

wirkung energischer Oxydationsmittel wird in einem späteren Theil dieser Mittheilung besprochen werden. Mit Salzsäure verbindet sich der Crotonaldehyd direct zu Monochlorbuttersäurealdehyd, mit Phosphorsuperchlorid erzeugt er Crotonylenchlorid.

Crotonylenchlorid. — Behandelt man Crotonaldehyd mit Phosphorsuperchlorid, so entsteht als Hauptproduct das dem Aldehyd entsprechende Chlorid $C_4H_6Cl_2$, welches ich vorläufig Crotonylenchlorid nennen will. Zu seiner Darstellung läfst man am Zweckmäfsigsten den Crotonaldehyd langsam zu Phosphorsuperchlorid fliefsen, zersetzt nach beendigter Oxydation das gebildete Phosphoroxychlorid mit kaltem Wasser, trocknet das schwere Oel über Chlorcalcium und rectificirt.

Das Crotonylenchlorid ist eine farblose Flüssigkeit von 1,131 spec. Gewicht bei 20°; es siedet bei 125 bis 127° und besitzt einen eigenthümlichen, schwach ätherartigen Geruch.

Die Analyse gab folgende Resultate :

1. 0,2313 Grm. gaben 0,3230 Kohlensäure und 0,1056 Wasser.
   0,2350 Grm. gaben 0,5370 Chlorsilber.
2. 0,2755 Grm. gaben 0,3851 Kohlensäure und 0,1220 Wasser.
   0,2574 Grm. gaben 0,5872 Chlorsilber.

	Theorie		Versuch 1.	Versuch 2.
C_4	48	38,40	38,09	38,12
H_6	6	4,80	5,07	4,92
Cl_2	71	56,80	56,53	56,44
		100,00.		

Bringt man das Crotonylenchlorid mit alkoholischer Kalilösung zusammen, so scheidet sich schon in der Kälte und noch rascher beim Erhitzen Chlorkalium aus. Der Gedanke lag nahe, dafs dabei unter Austritt von Salzsäure das Chlorid C_4H_5Cl gebildet werde, und ich gab mich sogar der Hoffnung hin, aus diesem durch weitere Wegnahme von Salzsäure das vielgesuchte Diacetylen gewinnen zu können.

Neues Chlorid	Diacetylen
HC = CH	HC = CH
H_2C — CHCl	HC = CH

Leider ist mir diefs bis jetzt nicht gelungen. Meine Versuche machen es zwar sehr wahrscheinlich, dafs die Reaction, wenigstens für einen Theil des Crotonylenchlorids, in dieser Richtung verläuft, aber obgleich ich über ein Pfund Crotonaldehyd für diese Versuche geopfert habe, so ist es mir doch nicht gelungen, weder das Chlorid C_4H_5Cl, noch das Diacetylen rein darzustellen.

Das Crotonylenchlorid wurde mit wechselnden Mengen von alkoholischem Kali längere Zeit gekocht; dann wurde zunächst für sich und nachher mit Wasserdampf abdestillirt; die in Wasser unlöslichen Oele wurden getrocknet und rectificirt. Die Ausbeute war stets eine sehr geringe; eine beträchtliche Menge des Bichlorids war unverändert geblieben, eine andere hatte sich in harzartige nicht destillirbare Producte verwandelt. Nur sehr geringe Mengen destillirten bei verhältnifsmäfsig niederen Temperaturen über, und es war gleichzeitig ein Körper entstanden, dessen Siedepunkt nicht viel höher liegt, als der des angewandten Crotonylenchlorids.

Da ich bei wiederholter Rectification des niedriger siedenden Productes bei 64 bis 65° Neigung zu constantem Siedepunkt zu beobachten glaubte, so habe ich die bei dieser Temperatur übergehenden Antheile der Analyse unterworfen. Ich fand einmal 38,1 pC., dann 33,16 pC., 33,03 pC., 31,1 pC. und 30,5 pC. Chlor. Eine Verbrennung der Substanz, in welcher 33,16 pC. Chlor gefunden worden war, gab 61,21 pC. Kohlenstoff und 7,11 pC. Wasserstoff. Das Chlorid C_4H_5Cl verlangt 40,1 pC. Chlor, 54,2 pC. Kohlenstoff und 5,6 pC. Wasserstoff. Berücksichtigt man den niedrigen Siedepunkt, so wird man wohl annehmen dürfen, dafs das Product wesentlich aus dem Chlorid C_4H_5Cl bestand, dem indessen schon ein

durch weitere Zersetzung gebildeter Kohlenwasserstoff beigemengt war. Auch die äufseren Eigenschaften sprechen für diese Vermuthung; die Substanz war leichter als Wasser und besafs den Geruch der gechlorten Kohlenwasserstoffe.

Das oben erwähnte schwerer flüchtige Product siedet bei 133 bis 135°. Seine Analyse gab folgende Zahlen :

1. 0,2947 Grm. gaben 0,5754 Kohlensäure und 0,2210 Wasser.
   0,2648 Grm. gaben 0,2994 Chlorsilber.
2. 0,2864 Grm. gaben 0,5540 Kohlensäure und 0,2175 Wasser.
   0,2264 Grm. gaben 0,2600 Chlorsilber.
3. 0,1615 Grm. gaben 0,1953 Chlorsilber.
4. 0,3115 Grm. gaben 0,3175 Chlorsilber.

Die aus diesen Daten sich herleitenden Zahlen stimmen annähernd mit der Formel $C_6H_{11}ClO$ überein.

			1.	2.	3.	4.
C_6	72	53,53	53,25	52,75	—	—
H_{11}	11	8,18	8,33	8,44	—	—
Cl	35,5	26,39	27,97	28,41	29,92	24,74
O	16	11,90	—	—	—	—
	134,5.					

Man darf daher wohl annehmen, dafs ein Theil des Crotonylenchlorids unter Mitwirkung des Alkohols so zersetzt werde, dafs der Alkoholrest OC_2H_5 an die Stelle des einen Chloratoms tritt, um so die ätherartige Verbindung $C_4H_6\begin{cases}O.C_2H_5\\Cl\end{cases}$ zu erzeugen.

Chlorbuttersäurealdehyd. — Der Crotonaldehyd verbindet sich, wie oben schon erwähnt wurde, direct mit Salzsäure und erzeugt so eine krystallisirbare Verbindung von der Zusammensetzung des Chlorbuttersäurealdehyds. Zur Darstellung dieses Körpers sättigt man Crotonaldehyd, zweckmäfsig unter Abkühlen, mit Salzsäuregas und läfst einige Zeit stehen. Meistens erstarrt das Product direct krystallinisch; bisweilen bleibt es flüssig. Man wascht mit Wasser, löst in

Alkohol, kocht unter Zusatz von Marmor und setzt dann Wasser zu. Man gewinnt so ein dickflüssiges Oel, welches beim Erkalten fast vollständig erstarrt. Durch Auspressen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird die Substanz leicht rein erhalten.

Dafs auch bei Einwirkung von Salzsäure auf den Aldehyd der Essigsäure Chlorbuttersäurealdehyd gebildet wird, ist oben bereits angedeutet worden, einige Details über diese Bildung sollen nachher noch mitgetheilt werden.

Der Chlorbuttersäurealdehyd bildet weifse dicke Nadeln, die bei 96 bis 97° schmelzen. Er ist in Wasser unlöslich; von Alkohol wird er in der Hitze leicht, in der Kälte nur wenig gelöst. Mit Wasserdämpfen ist er nur sehr wenig flüchtig.

Die Analyse führte zu Zahlen, die mit der Formel C_4H_7ClO hinlänglich übereinstimmen.

A. Aus Crotonaldehyd.

1. 0,2490 Grm. gaben 0,4101 Kohlensäure und 0,1585 Wasser.
   0,2616 Grm. gaben 0,3525 Chlorsilber.
2. 0,2241 Grm. gaben 0,3680 Kohlensäure und 0,1420 Wasser.
3. 0,2432 Grm. gaben 0,4044 Kohlensäure und 0,1550 Wasser.

B. Aus Aldehyd.

4. 0,2095 Grm. gaben 0,3476 Kohlensäure und 0,1355 Wasser.
   0,2705 Grm. gaben 0,3623 Chlorsilber.
5. 0,3470 Grm. gaben 0,4565 Chlorsilber.
6. 0,3756 Grm. gaben 0,4910 Chlorsilber.

Daraus berechnet sich :

	Theorie		Gefunden					
			1.	2.	3.	4.	5.	6.
C_4	48	45,07	44,92	44,89	45,35	45,25	—	—
H_7	7	6,57	6,85	7,04	7,08	7,19	—	—
Cl	35,5	33,33	33,34	—	—	33,13	32,55	32,34
O	16	15,03	—	—	—	—	—	—
	106,5.							

Es ist mir bis jetzt nicht gelungen den Chlorbuttersäurealdehyd durch Oxydation in die entsprechende Chlorbuttersäure zu verwandeln. Bei einem Oxydationsversuch mittelst Chromsäure wurde, neben einer geringen Menge einer chlorhaltigen Säure, viel Essigsäure erhalten, und es scheint daher, als bewirke das Chlor eine Spaltung des Moleculs, in ähnlicher Weise, wie es in anderen Fällen der Sauerstoff thut. Die Bildung der Essigsäure läfst aufserdem für das Chloratom die folgende Stellung wahrscheinlich erscheinen:

$$CH_3 — CHCl — CH_2 — COH.$$

Durch Kochen des Chlorbuttersäurealdehyds mit Wasser und Silberoxyd wurde ein krystallisirbares Silbersalz erhalten, welches nach einer Silberbestimmung oxybuttersaures Silber zu sein scheint. Ob die so dargestellte Oxysäure mit der β-Oxybuttersäure von Wislicenus identisch ist, mufs durch weitere Versuche entschieden werden. Kocht man den Chlorbuttersäurealdehyd mit Schwefelsäure, so wird Crotonaldehyd regenerirt.

Die Beobachtung, dafs der Crotonaldehyd durch Vereinigung mit Salzsäure Chlorbuttersäurealdehyd erzeugt, läfst es wahrscheinlich erscheinen, dafs die von Geuther und Cartmell als salzsaures Acrolein beschriebene Verbindung, welche durch Einwirkung von Salzsäure auf das mit dem Crotonaldehyd homologe Acrolein dargestellt worden war, nichts anderes ist als Chlorpropionsäurealdehyd.

Chlorhaltige Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2O_3$. — Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd entsteht, wie weiter oben schon angegeben wurde, neben Crotonaldehyd, Chlorbuttersäurealdehyd und höheren Condensationsproducten noch eine chlorhaltige Verbindung von complicirter Zusammensetzung. Um die Bedingungen verständlich zu machen, in welchen diese Substanz erhalten wurde, mufs ich Einiges über die Versuche mittheilen, die ich über die Einwirkung von Salzsäure auf

Aldehyd angestellt habe. Wird Aldehyd unter Abkühlen mit Salzsäure gesättigt und dann sich selbst überlassen, so bilden sich schon nach zwei Tagen zwei Schichten, von welchen die untere wesentlich aus wässeriger Salzsäure besteht. Läfst man längere Zeit stehen, so wird die obere Schicht dunkler und dickflüssiger. Wird die obere Schicht abgehoben und direct destillirt, so entweichen Ströme von Salzsäure und es geht ein stechend riechendes, in Wasser untersinkendes Oel über, während ein grofser Theil als nicht flüchtige zähe Masse zurückbleibt. Wird die obere Schicht zuerst mit Wasser gewaschen und dann der Destillation unterworfen, so ist das Verhalten im Allgemeinen dasselbe, aber die Menge des zähen Rückstandes geringer. Noch günstigere Resultate werden erzielt, wenn man das gewaschene Oel in einem Strom von Wasserdampf destillirt und dabei Marmor zusetzt, um die freie Säure zu binden. Behandlung des rohen Oeles mit alkoholischer Kalilösung scheint keine besondere Veränderung hervorzubringen; es wurden wenigstens bei der Destillation der so erhaltenen Oele im Wesentlichen dieselben Producte erhalten.

Durch Rectification kann aus allen Destillaten leicht Crotonaldehyd erhalten werden. Seine Menge ist indessen verhältnifsmäfsig gering; um so geringer, je länger der mit Salzsäure gesättigte Aldehyd gestanden hatte. Mit der Abnahme des Crotonaldehyds vermehrt sich die Menge der höher siedenden Condensationsproducte. Hat man die rohen Oele mit Wasser gewaschen, so kann man durch Aufkochen dieses Wassers noch beträchtliche Mengen von ziemlich reinem Crotonaldehyd abdestilliren.

Wird die Destillation des mit Wasser gewaschenen oder auch des mit Alkali behandelten Oels mittelst Wasserdampf ausgeführt, so setzen sich aus dem zähen Destillationsrückstand bisweilen nadelförmige Krystalle ab. Fügt man Alkohol zu und läfst einige Tage stehen, so vermehrt sich die Menge dieser Krystalle. Die so aus den Destillationsrückständen dar-

gestellte krystallisirte Substanz ist nichts anderes als Chlorbuttersäurealdehyd und es sind oben einige Analysen des in dieser Weise bereiteten Chlorbuttersäurealdehyds mitgetheilt worden.

Wechselt man bei den Destillationen mit Wasserdampf bisweilen die Vorlage, so enthalten die ersten Destillate wesentlich Crotonaldehyd, die späteren dagegen ein in Wasser untersinkendes Oel. Aus dem Oel der letzten Destillate setzen sich bisweilen direct, bisweilen erst nach einigen Tagen blätterige Krystalle ab.

Diese aus den Destillaten dargestellten blätterigen Krystalle sind die chlorhaltige Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2O_3$. Da diese Verbindung stets nur in sehr geringer Menge erhalten wurde, so habe ich auf eine genauere Untersuchung vorläufig Verzicht leisten müssen. Die Analysen führen zu Zahlen, aus welchen ich nur die Formel $C_{10}H_{18}Cl_2O_3$ herleiten kann; aber da diese Formel sich nicht gerade durch besondere Einfachheit auszeichnet, so will ich alle ausgeführten Analysen hier mittheilen:

1. 0,2845 Grm. gaben 0,3984 Kohlensäure und 0,1470 Wasser.
2. 0,2770 Grm. gaben 0,4680 Kohlensäure und 0,1764 Wasser.
3. 0,2239 Grm. gaben 0,3781 Kohlensäure und 0,1450 Wasser.
4. 0,2513 Grm. gaben 0,4262 Kohlensäure und 0,1680 Wasser.
5. 0,2580 Grm. gaben 0,4330 Kohlensäure und 0,1700 Wasser.
6. 0,3156 Grm. gaben 0,5345 Kohlensäure und 0,2132 Wasser.

1. 0,2664 Grm. gaben 0,2980 Chlorsilber.
2. 0,3734 Grm. gaben 0,4203 Chlorsilber.
3. 0,4024 Grm. gaben 0,4605 Chlorsilber.
5. 0,2612 Grm. gaben 0,2885 Chlorsilber.

Die Verbrennungen 5. und 6., und die Chlorbestimmung 5. sind mit einer Substanz ausgeführt, die geschmolzen und längere Zeit auf 100° erhitzt war.

Daraus berechnet sich:

	Theorie		Gefunden					
			1.	2.	3.	4.	5.	6.
C_{10}	120	46,69	46,33	46,08	46,05	46,25	46,68	46,19
H_{18}	18	7,00	6,97	7,08	7,36	7,48	7,46	7,51
Cl_2	71	27,62	27,67	27,85	28,31	—	27,32	—
O_3	48	18,68	—	—	—	—	—	—
	257.							

Die Verbindung bildet breite perlmutterglänzende rhombische Plättchen oder Tafeln, bisweilen gröfsere wohlausgebildete Krystalle. Sie schmilzt bei 98°. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig. Von Wasser wird sie nicht, von kaltem Alkohol nur wenig gelöst; in heifsem Alkohol und in Aether ist sie leicht löslich.

Von der Constitution dieser Verbindung kann ich mir vorläufig keine Rechenschaft geben. Ihre empirische Beziehung zum Aldehyd wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$5\,C_2H_4O + 2\,HCl - 2\,H_2O = C_{10}H_{18}Cl_2O_3.$$

Höhere Condensationsproducte. — Der leitende Gedanke dieser Untersuchung veranlafste die Darstellung des durch schrittweise Condensation dreier Aldehydmolecule entstehenden Condensationsproductes C_6H_8O zu versuchen, und ich habe daher etwa 300 Grm. reinen Crotonaldehyd auf dieses höhere Condensationsproduct verarbeitet. Anfangs wurde der Crotonaldehyd mit etwa dem gleichen Gewicht Aldehyd und etwas Chlorzink 24 Stunden auf 100° erhitzt; es war fast nur Crotonaldehyd vorhanden und nur geringe Mengen von höher siedenden Producten entstanden. Dann wurde der Crotonaldehyd mit etwa dem doppelten Gewicht Aldehyd 96 Stunden auf 100° erhitzt; jetzt waren beträchtliche Mengen höher siedender Producte erzeugt worden. Genau dieselben Producte finden sich natürlich auch in den höher siedenden Antheilen von der Darstellung des Crotonaldehyds aus Aldehyd. Werden diese höher siedenden Substanzen Anfangs mit Wasserdampf destillirt und dann wiederholt für sich rectificirt, so bleibt stets ein sehr schwer flüchtiger und sogar ein nicht mehr flüchtiger Rückstand. Aus den zwischen 150 und 190° überdestillirenden Antheilen läfst sich durch wiederholtes Fractioniren eine nicht ganz unbedeutende Menge eines Oeles abdestilliren, dessen Siedepunkt bei etwa 172° zu liegen scheint. Die Analyse dieses Oeles gab Zahlen, die sich der Formel

C_8H_8O nähern. Beim Aufbewahren wird das Oel dickflüssig und nimmt eine saure Reaction an. Setzt man kleine Mengen längere Zeit der Luft aus, so bilden sich kleine nadelförmige Krystalle. Kocht man das Oel mit Wasser und Silberoxyd, so bildet sich ein krystallisirbares, in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Silbersalz, dessen Silbergehalt annähernd der Formel $C_8H_7AgO_2$ entspricht.

Diese Versuche machen es wahrscheinlich, dafs ich das dreifache Condensationsproduct des Aldehyds unter den Händen hatte; aber es ist mir bis jetzt nicht möglich gewesen, mir die Verbindung in reinem Zustand und in einer zu einer eingehenden Untersuchung hinreichenden Menge zu verschaffen. Alle Versuche, aus diesem Oel durch Wasserentziehung Benzol zu gewinnen, blieben ohne Erfolg.

Aus den höher siedenden Producten der Condensation wurde durch wiederholte Rectification ein noch höher siedendes Oel von annähernd constantem Siedepunkt abgeschieden. Die Analyse gab Zahlen, welche einigermafsen mit der Formel $C_8H_{10}O$ übereinstimmen; ich lasse es indessen dahingestellt, ob dieser Körper wirklich der vierfach-condensirte Aldehyd, oder, was auf dasselbe hinauskommt, das erste Condensationsproduct des Crotonaldehyds ist.

Von dem dreifach-condensirten Aldehyd, welcher zu dem Aldehyd in derselben Beziehung steht, wie das Phoron zum Aceton, leitet sich wohl die von Baeyer untersuchte Chlorverbindung $C_8H_{10}Cl_4$ ab, von welcher oben die Rede war. Wird nämlich bei Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd durch weitgehende Condensation dieser dreifach-condensirte Aldehyd gebildet, so kann sich derselbe nachher mit Chlorwasserstoff vereinigen, genau so wie es bei meinen Versuchen das dem Aldehyd näher stehende Condensationsproduct, der Crotonaldehyd, that. Da aber in dem Körper C_8H_8O zwei doppelt gebundene Kohlenstoffpaare angenommen werden müssen:

$$CH_3 - CH = CH - CH = CH - COH,$$

so erscheint eine Addition von zwei Salzsäuremoleculen wahrscheinlich. Die so gebildete Substanz, ein Bichlorcapronsäurealdehyd, könnte dann bei Einwirkung von Phosphorchlorid ihr Sauerstoffatom gegen zwei Chloratome austauschen und so die Chlorverbindung $C_6H_{10}Cl_4$ erzeugen.

Versuche mit anderen Aldehyden. Ich hatte es für geeignet gehalten, auch mit anderen Aldehyden aus der Klasse der Fettkörper einige Versuche anzustellen. Aus Valeraldid hatte ich durch Erhitzen mit Chlorzink einen bei etwa 190° siedenden Aldehyd erhalten, aus welchem durch Oxydation mit Silberoxyd eine Säure dargestellt werden konnte, welcher nach der Analyse des Silbersalzes die Formel $C_{10}H_{18}O_2$ zukommt. Inzwischen hat Riban *) und fast gleichzeitig mit ihm Borodine **) angezeigt, dafs sie über denselben Gegenstand zu arbeiten angefangen haben, und ich habe daher meine Versuche in dieser Richtung nicht weiter fortgesetzt. Diefs hat mich weiter veranlafst, auch ein gemischtes, aus Valeraldid und Acetaldid dargestelltes Condensationsproduct vorläufig nicht weiter zu untersuchen.

Es mag gestattet sein bei dieser Gelegenheit die Vorstellung mitzutheilen, die ich mir über die Wirkungsweise des Chlorzinks und zahlreicher anderer Substanzen bei der Aldehydcondensation und bei vielen anderen Reactionen gebildet habe. Das Endresultat solcher Condensationen ist stets Wasserentziehung und dadurch veranlafste Kohlenstoffbindung; aber der Wasseraustritt wird durch sehr geringe Mengen der einwirkenden Agentien hervorgebracht; er erfolgt selbst wenn sehr beträchtliche Mengen von Wasser zugegen sind, und er

*) Zeitschrift für Chemie 1870, 251.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 423.

kann auch durch Substanzen hervorgerufen werden, welche nicht gerade ein besonderes Bestreben zur Wasseraufnahme zeigen. Der jetzige Stand unserer Kenntnisse berechtigt nun zu der Annahme, dafs in einer wässerigen Lösung von Chlorzink neben einer grofsen Anzahl mit Wasser verbundener Chlorzinkmolecule auch eine gewisse Anzahl wasserfreier Chlorzinkmolecule enthalten sei. Dabei findet eine fortwährende Bewegung, ein fortwährender Austausch statt, durch welchen wasserhaltige Molecule ihr Wasser verlieren, während wasserfreie Molecule Wasser aufnehmen; so jedoch, dafs der mittlere Gleichgewichtszustand stets derselbe bleibt. Sind nun Körper zugegen, welchen Wasser entzogen werden kann, so wird eine gewisse, wenn auch kleine Anzahl der wasserfreien Molecule, welche gerade im Begriff sind Wasser aufzunehmen, diefs Wasser den anwesenden Substanzen entnehmen, während andere das vorhandene Wasser benutzen. So wird, unter Mitwirkung der Zeit, von einer sehr geringen Menge eines anwesenden Agens eine sehr beträchtliche Arbeit vollbracht. Dafs auch Substanzen von geringer Begierde zur Wasseraufnahme solche Reactionen hervorzurufen im Stande sind, kann bei dieser Auffassung nicht befremden. Man sieht ferner leicht ein, dafs Erhitzung zur Hervorbringung solcher Reactionen nicht gerade nöthig ist, dafs aber erhöhte Temperatur auf den Verlauf der Umwandlung beschleunigend einwirken mufs. Ich habe mich in der That davon überzeugt, dafs mit Chlorzink versetzter Aldehyd bei Sommertemperatur in einigen Wochen, bei Herbst- und Frühlingstemperatur in einigen Monaten genau dieselbe Veränderung erleidet, welche durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° hervorgebracht wird. Auch die Menge der fermentartig wirkenden Substanz ist nicht auf das Endresultat, sondern nur auf die Zeit, in welcher die Umwandlung erfolgt, von Einfluss.

Für das Chlorzink und ähnliche Körper könnte man vielleicht noch weiter gehen. Man könnte die Wirkung solcher Salze auf die der Salzsäure zurückführen; denn dafs eine wässerige Lösung von Chlorzink stets freie Salzsäure und freies Zinkoxyd enthält, wird jetzt wohl nicht mehr bezweifelt werden.

Eine ganz ähnliche Betrachtung ist natürlich auch auf die Fälle anwendbar, wo complicirtere Verbindungen durch Anwesenheit nur kleiner Mengen gewisser Substanzen unter Wasseraufnahme Spaltung erleiden. Das Zerfallen der Glucoside und ähnlicher Körper durch Spuren von Schwefelsäure oder von analog wirkenden Substanzen kann vielleicht auf eine derartige Reaction zurückgeführt werden.

Ich möchte weiter darauf aufmerksam machen, dafs derartige, der Aldehydcondensation ähnliche Reactionen wohl unzweifelhaft bei der chemischen Thätigkeit des Pflanzenlebens eine wichtige Rolle spielen. Wenn man sich nämlich von der chemischen Pflanzenthätigkeit auch nur in allgemeinen Zügen Rechenschaft geben will, so wird man nothwendig zu der Ansicht geführt, dafs nur durch die Aufeinanderfolge und das Ineinandergreifen principiell verschiedener Reactionen der allmälige Aufbau zusammengesetzterer Substanzen aus einfacheren und in letzter Instanz aus den unorganischen Nährstoffen zu Stande kommen kann.

Zwei Categorieen von Reactionen sind schon seit lange in dem Chemismus der Pflanze angenommen, aber, so weit ich weifs, bis jetzt nicht auf einfache und experimentell nachweisbare Principien zurückgeführt worden.

Das Wesentlichste der Pflanzenthätigkeit besteht, der allgemeinen Ansicht nach, in einer Reduction. Als Träger derselben wird das Chlorophyll angesehen, aber die Art seiner Wirkung ist nicht bekannt.

Neben der Reduction ist zunächst ein synthetisches Schaffen zu berücksichtigen, also die Bildung complicirterer Molecule durch Verkittung von einfacheren. Hierher gehört zunächst die unter Austritt von Wasser stattfindende Bildung ätherartiger Verbindungen und dann die für die Pflanze noch weit characteristischere Condensation, d. h. Verkittung durch Kohlenstoffbindung. Auch sie findet meistens unter Austritt von Wasser statt.

Alle derartigen pflanzlichen Synthesen können nun, wie ich glaube, in derselben Weise gedeutet werden wie diefs oben für die Condensation des Aldehyds geschehen ist. Salze, welche erfahrungsmäfsig eine dem Chlorzink ähnliche Wirkung auszuüben vermögen, sind in allen Pflanzentheilen enthalten. Nach den beim Aldehyd gemachten Erfahrungen können minimale Mengen selbst bei Anwesenheit von Wasser und auch bei gewöhnlicher Temperatur wasserentziehend und condensirend wirken, und man wird daher die Hypothese, dafs derartige Reactionen im Pflanzenorganismus stattfinden, wohl kaum als eine gewagte bezeichnen können.

Da nun die reducirende Thätigkeit mit der synthetischen und condensirenden Hand in Hand geht, so werden die durch Condensation erzeugten Producte sich in der Regel wieder mit Wasserstoff sättigen, und man giebt sich so von manchen Phasen des pflanzlichen Aufbaues schon einigermafsen Rechenschaft.

Dabei ist nun weiter zu berücksichtigen, dafs in der Pflanze neben der reducirenden Thätigkeit auch eine oxydirende statthat, die in der Dunkelheit sogar ausschliefslich stattfindet oder wenigstens das Uebergewicht gewinnt. Durch sie werden Oxydationsproducte gebildet, die in manchen Fällen bestehen bleiben, in anderen dagegen aus Stoffen, welche einer weiteren Condensation nicht mehr fähig waren, Substanzen erzeugen, die ihrerseits weitere Condensation erfahren

können. In dieser Weise ist also ein Oxydationsprocefs als Hülfsreaction eines synthetischen Vorgangs thätig.

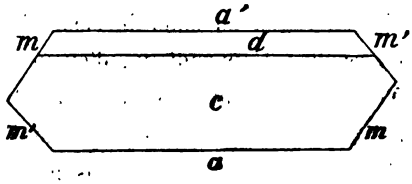
Crotonsäure. — Durch Oxydation des aus Aldehyd dargestellten Crotonaldehyds entsteht, wie schon erwähnt, leicht Crotonsäure. Setzt man geringe Mengen von Crotonaldehyd etwa auf einem Uhrglas der Luft aus, so überzieht sich die Flüssigkeit bald mit einer farblosen Haut und erstarrt in einigen Tagen zu einer durchsichtigen Krystallmasse. Vielleicht ist es diese Umwandlung, die von früheren Beobachtern für ein Verharzen gehalten worden ist. Diese directe Oxydation nimmt bei gröfseren Mengen viel Zeit in Anspruch; sie erfolgt natürlich in Sauerstoff rascher als in Luft. Operirt man in offenen Gefäfsen, so erleidet man durch Verdunstung beträchtlichen Verlust. In verschlossenen Gefäfsen, etwa unter einer mit einem Sauerstoffreservoir in Verbindung stehenden Glocke, verdichtet sich ein grofser Theil der gebildeten Crotonsäure an der Gefäfswand, und zwar wenn das Gefäfs der Sonne ausgesetzt wird in grofsen, vollständig durchsichtigen rhombischen Tafeln. Rascher, wenngleich ebenfalls nicht ohne Verlust, gelingt die Oxydation des Crotonaldehyds mit Silberoxyd. Man erwärmt den Crotonaldehyd mit viel Wasser auf nahezu 100°, trägt allmälig die berechnete Menge von Silberoxyd ein und erhitzt noch einige Zeit zum Sieden. Durch wiederholtes Auskochen mit Wasser und Erkaltenlassen der heifs filtrirten Lösung kann dann krystallisirtes crotonsaures Silber erhalten werden. Aus dem Silbersalz und auch aus den wässerigen Lösungen gewinnt man die Crotonsäure, indem man mit Salzsäure übersättigt, mit Aether ausschüttelt, den Aether abdestillirt und die rückständige Säure rectificirt.

Die so dargestellte Säure ist fest und krystallisirbar; sie schmilzt bei 72°. Der Siedepunkt wurde im Destillirkölbchen zu 180 bis 181° gefunden, bei einer Destillation nach Kopp's Angaben zu 182° (corrigirt 184°,7), als der ganze Queck-

silberfaden im Dampf stand zu 189°. Die Säure löst sich bei 19° in 12,47 Theilen Wasser; durch freiwilliges Verdunsten der wässerigen Lösung werden wohlausgebildete Krystalle erhalten.

Herr Prof. vom Rath ist so gefällig gewesen, die Form dieser Krystalle zu messen und hat mir darüber Folgendes mitgetheilt:

Die Krystalle gehören dem monoklinen System an; sie bilden unsymmetrische Prismen durch Vorherrschen der Flächen c und d; zuweilen ist die Gestalt tafelartig durch Ausdehnung der Flächen c. Das verticale Prisma mm' ist stets nur niedrig; die Fläche a ist nur sehr schmal, häufig fehlend.



Beobachtete Flächen:

$$m = a : b : \infty c$$
$$a = a : \infty b : \infty c$$
$$c = c : \infty a : \infty b$$
$$d = a' : c : \infty b.$$

Fundamentalwinkel:

$$m : c = 112^0\ 50'$$
$$m : m' = 107^0\ 30' \text{ (seitlich)}$$
$$c : d = 125^0\ 30'.$$

Axenverhältniss:

$$a : b : c = 1{,}8065 : 1 : 1{,}5125.$$

Axenschiefe (Verticalaxe zur Klinodiagonale): 131°.

$$m : d = 97^0 56' \text{ berechnet}$$
$$= 97^0 40' \text{ gemessen (anliegend).}$$

Spaltbarkeit parallel c und a. (Die Winkelmessungen sind in Folge mangelhafter Flächenbeschaffenheit nur annähernd.)

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden:

1. 0,1380 Grm. gaben 0,2834 Kohlensäure und 0,0917 Wasser.
2. 0,1353 Grm. gaben 0,2764 Kohlensäure und 0,0880 Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
C_4	48	55,81	55,99	55,71
H_6	6	6,98	7,38	7,23
O_2	32	37,21	—	—

Das *crotonsaure Silber* ist in kaltem Wasser nur sehr schwer löslich, von siedendem Wasser wird es weit weniger gelöst als das essigsaure Silber. Es bildet kleine, meist zu Warzen oder Körnern vereinigte Kryställchen.

1. 0,1674 Grm. gaben 0,1506 Kohlensäure und 0,0460 Wasser.
2. 0,2639 Grm. gaben 0,2414 Kohlensäure und 0,0680 Wasser.
3. 0,2352 Grm. gaben 0,2097 Kohlensäure und 0,0593 Wasser.
1. 0,2423 Grm. gaben 0,1343 Silber.
2. 0,2438 Grm. gaben 0,1784 Chlorsilber.
3. 0,2307 Grm. gaben 0,1708 Chlorsilber.
4. 0,1685 Grm. gaben 0,1245 Chlorsilber.

	Berechnet		Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C_4	48	24,87	24,54	24,95	24,32	—
H_5	5	2,59	3,05	2,86	2,80	—
Ag	108	55,96	55,45	55,07	55,72	55,61
O_2	32	16,58	—	—	—	—
	193	100,00.				

Mit einer eingehenderen Untersuchung anderer Salze dieser Crotonsäure habe ich mich vorläufig nicht aufgehalten; das Studium der bei Einwirkung von Brom entstehenden Producte ist noch nicht beendigt; von der Einwirkung oxydirender Agentien soll später die Rede sein.

Besonders wichtig schien mir das Verhalten der Crotonsäure zu schmelzendem Kalihydrat. Ich war zwar von vornherein davon überzeugt, dafs eine Säure, welche durch einfache Oxydation aus einem Aldehyd gebildet worden war, der seine Entstehung der Vereinigung zweier Essigsäurereste verdankte, beim Schmelzen mit Kalihydrat zwei Essigsäuremolecule erzeugen würde; da man aber auf die Spaltung der in die Acrylsäurereihe gehörigen Säuren mit Recht besonderen

Werth legt, so habe ich diesen Schmelzversuch mit aller Sorgfalt ausgeführt.

Crotonsaures Kali wurde mit überschüssigem Kalihydrat so lange geschmolzen, bis keine Gasentwickelung mehr stattfand. Das Product wurde mit Schwefelsäure übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Die Hälfte des Destillats wurde mit Kali genau neutralisirt, die andere Hälfte zugefügt und wieder destillirt. Aus der destillirten Säure und aus dem als Destillationsrückstand bleibenden Kalisalz wurden dann Silbersalze dargestellt und diese analysirt. Das Silbersalz aus dem Rückstand zeigte genau das charakteristische Aussehen des essigsauren Silbers; es gab 64,5, 64,54 und 64,6 pC. Silber; das essigsaure Silber verlangt 64,67 pC. Aus dem Destillat wurde ein Salz erhalten mit 64,14 und 64,17 pC. Silber. Dieses Silbersalz bildete kleine zu Warzen vereinigte Krystalle; eine Form, die ich öfter bei unreinem essigsaurem Silber beobachtet habe und die sich willkürlich hervorbringen läfst, indem man der Essigsäure Spuren anderer Säuren, u. a. auch Crotonsäure zufügt.

Obgleich dieser Schmelzversuch ursprünglich nicht quantitativ ausgeführt werden sollte, also geringe Verluste nicht vermieden wurden, zeigte die mit einer titrirten Kalilösung ausgeführte Neutralisation der Hälfte der überdestillirten Säure, dafs aus 5 Grm. Crotonsäure 6 Grm. Essigsäure erhalten worden waren. Wenn 1 Mol. Crotonsäure 2 Essigsäuremolecule liefert, so hätten 7 Grm. Essigsäure gebildet werden können. Bei der Destillation der zur Hälfte neutralisirten Säure waren sehr nahe 3 Grm. Essigsäure übergegangen, und ich führe diefs Resultat deshalb an, weil der alte Irrthum, als bliebe bei solchen Destillationen mit fractionirter Neutralisation saures essigsaures Kali im Rückstand, sich selbst in neueren Büchern und Abhandlungen noch vorfindet.

Man wird aus diesem Zerfallen der aus Aldehyd dargestellten Crotonsäure wohl einen weiteren Beweis für die Structurformel herleiten dürfen, die ich oben aus der Bildung des Crotonaldehyds abgeleitet habe. Wenn nämlich auch das von verschiedenen Chemikern aufgestellte „Gesetz der Spaltung", nach welchem die Säuren der Acrylsäurereihe gerade da zerfallen wo die dichtere Kohlenstoffbindung stattfindet, seither des strictен experimentellen Beweises ermangelt hat, so wird man ihm doch eine grofse Wahrscheinlichkeit nicht absprechen können. Ich glaube sogar, man darf dieses Gesetz jetzt für experimentell bewiesen ansehen; denn die Bildung des Crotonaldehyds aus Aldehyd läfst, wie ich oben gezeigt habe, kaum einen Zweifel darüber, dafs bei dieser Crotonsäure die beiden mittleren Kohlenstoffatome in dichterer Bindung stehen.

Gegen diese Ansicht über die Constitution der aus Aldehyd entstehenden festen Crotonsäure ist indessen trotzdem, seitdem dieselbe durch eine vorläufige Mittheilung bekannt geworden ist, von verschiedenen Seiten Widerspruch erhoben worden.

Zunächst hat Lwow *) erklärt, die feste Crotonsäure müsse, weil sie aus Cyanallyl erhalten werden kann, nothwendig durch die Formel:

$$CH_3 = CH - CH_2 - CO_2H$$

ausgedrückt werden. Das Irrthümliche meiner Ansicht ergebe sich u. a. auch daraus, dafs Paterno und Amato durch eine der von mir angewendeten ganz analoge Reaction eine feste Crotonsäure erhalten, die sie für identisch mit der von Will und Körner aus Cyanallyl dargestellten Säure ansehen. Auch die Resultate von Paterno und Amato müfsten anders gedeutet werden, als es von diesen Chemikern geschehe.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 96 und Zeitschrift für Chemie 1870, 245.

Einige Zeit nach der Veröffentlichung meiner vorläufigen Notiz über den Crotonaldehyd hatten nämlich Paterno und Amato *) angegeben, sie hätten durch Erhitzen von Aethylidenchlorid mit Aldehyd einen über 90° siedenden Aldehyd erhalten, der bei der Oxydation eine feste Crotonsäure liefere, die in allen Eigenschaften mit der von Will und Körner aus Allylcyanid dargestellten Crotonsäure übereinstimme. Sie hätten diese und die von mir dargestellte Crotonsäure durch dieselbe Formel ausgedrückt, wie ich. In Betreff des Thatsächlichen dieser Mittheilung glaube ich mich auf die Angabe beschränken zu können, dafs ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt habe, dafs reines Aethylidenchlorid auf Aldehyd überhaupt nicht einwirkt, dafs aber natürlich Condensation des Aldehyds eintritt, sobald das Aethylidenchlorid auch nur Spuren von Salzsäure enthält **).

Paterno, welcher Anfangs dieselbe Formel benutzt hatte, wie ich, wurde indessen bald anderer Ansicht. In ausführlichen Betrachtungen über die Constitution der Säuren aus der Acrylsäurereihe ***), deren eingehende Besprechung hier zu weit führen würde, kommt auch er jetzt zu der Ansicht, die von mir und dann auch von ihm in Gemeinschaft mit Amato dargestellte Crotonsäure sei identisch mit der aus Allylcyanid bereiteten, und sie müsse, wesentlich dieser Bildung wegen, nothwendig durch die Formel $CH_2 = CH - CH_2 - CO_2H$ ausgedrückt werden.

Auch Claus †) erklärte dann diese Formel für die aus Allylcyanid dargestellte Crotonsäure für unzweifelhaft; er

*) Giornale di scienze naturali ed economiche. Palermo. **6**, (1870). — Separatabdruck.

**) Vgl. auch Krämer und Pinner, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 76 und 390.

***) Giornale di scienze etc. Palermo. **6**, 1870. — Separatabdruck.

†) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 181.

meint, wenn die von mir dargestellte Crotonsäure mit der von ihm untersuchten identisch sei, so müsse sie nothwendig durch dieselbe Formel ausgedrückt, und es müsse weiter die von Lwow für die Aldehydcondensation gegebene Interpretation als die richtige angenommen werden. Erlenmeyer *) geht noch etwas weiter. Er setzt die Identität beider Crotonsäuren voraus, und ist damit einverstanden, dafs meine Formel für den aus Aldehyd entstehenden Crotonaldehyd aufgegeben werde. Dabei hält er es jedoch immer noch für geeignet hervorzuheben, dafs diese Formel für das Aldehydcondensationsproduct (Lieben's Aldehydäther) zuerst (neben einer anderen) von ihm gegeben worden sei **).

Endlich hat Tollens ***), gestützt auf seine Untersuchungen über die Allylverbindungen, die Ansicht ausgesprochen, die Crotonsäure sei $CH_2 = CH - CH_2 - CO_2H$; für meinen Schmelzversuch mit Kali, wobei Essigsäure entsteht, fehle die Erklärung; bei solchen in hohen Temperaturen ausgeführten Schmelzungen könne indefs eine innere Umsetzung stattfinden.

Man sieht leicht, dafs alle diese Behauptungen von der Grundlage ausgehen, die aus Allylcyanid dargestellte Crotonsäure müsse *nothwendig* durch die Formel:

$$CH_2 = CH - CH_2 - CO_2H$$

ausgedrückt werden; und dafs sie weiter annehmen, die aus Aldehyd dargestellte Crotonsäure sei mit der aus Allylcyanid bereiteten identisch.

An dieser Identität der festen Crotonsäure von verschiedener Herkunft ist nun freilich nicht zu zweifeln. Sie wird durch die Versuche, über welche ich weiter unten berichten will, endgültig festgestellt. Wollte man ausschliefslich die

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 370.

**) Erlenmeyer, Lehrb. der org. Chemie 312.

***) Zeitschrift für Chemie 1871, 253.

physikalischen Eigenschaften berücksichtigen und den von Claus mit Crotonsäure und Allylcyanid angestellten Schmelzversuch vernachlässigen, so könnte diese Identität schon aus einem Vergleich dessen, was ich oben über die Crotonsäure aus Aldehyd angegeben habe, mit den von anderen Beobachtern über die Crotonsäure aus Allylcyanid gemachten Angaben hergeleitet werden.

Ueber die Crotonsäure aus Allylcyanid liegen nämlich die folgenden Angaben vor. Will und Körner*) fanden den Schmelzpunkt der aus dem Cyanallyl des Senföls dargestellten Crotonsäure bei 72°. Nach Bulk**) liegt der Schmelzpunkt bei 72°, der Siedepunkt constant bei 183°,8 (corrigirt 187°). Bulk findet, dafs sich die Säure bei 15° in 12,07 Th. Wasser löst; er theilt Messungen von A. Knop mit, nach welchen die Krystalle dem monoklinen System angehören. Die Winkelangaben von Knop, so wie sie in diesen Annalen ***) mitgetheilt werden, sind nun zwar offenbar mit gewissen Irrthümern behaftet, aber vier von den sechs Winkeln, welche Knop gemessen hat, stimmen mit vom Rath's Messungen, die oben angegeben wurden, sehr nahe überein.

Was dann weiter die Crotonsäure aus synthetischem Allylcyanid angeht, so hat Claus†) wiederholt die Ansicht ausgesprochen, sie sei mit der aus Senfölcyanallyl bereiteten identisch. Körner††) hat Crotonsäure, die zum Theil aus Myronsäurecyanallyl, zum Theil aus synthetischem Allylcyanid bereitet war, zusammen verarbeitet, war also offenbar von der Identität beider überzeugt. Bulk†††) sagt, er habe sich

*) Diese Annalen **105**, 12.
) Daselbst **139, 62.
***) Daselbst **139**, 62.
†) Daselbst **131**, 58.
††) Daselbst **137**, 253.
†††) Daselbst **139**, 68.

davon überzeugt, dafs die aus synthetischem Allylcyanid dargestellte Crotonsäure im Wesentlichen dieselben Eigenschaften habe, wie die Säure aus dem Cyanallyl des Senföls. Endlich fanden Tollens und Rinne*), dafs der aus Glycerin mit Oxalsäure dargestellte Allylalkohol ein Allylcyanid liefert, welches denselben Siedepunkt zeigt, wie das Cyanallyl aus Senföl, und dafs die daraus bereitete Crotonsäure grofse Tafeln bildet, die bei 72° schmelzen.

So weit also stimmen alle Eigenschaften für die in verschiedener Weise bereiteten festen Crotonsäuren überein.

Ueber das Zerfallen der aus Cyanallyl entstehenden Crotonsäure lagen bis vor Kurzem nur ältere Angaben von Claus**) vor. Er sagt, die Säure gehöre unzweifelhaft in die Reihe der Oelsäure; denn neben der charakteristischen Eigenschaft, schon beim Concentriren mit überschüssigem Kalihydrat wenigstens zum Theil in Essigsäure überzugehen, u. s. w. Später hat indefs Claus***) diese Angabe als irrthümlich zurückgenommen. Er versichert jetzt, die aus Cyanallyl dargestellte Crotonsäure liefere beim Schmelzen mit Kalihydrat *keine Spur* von Essigsäure, sie zerfalle vielmehr genau wie die von Frankland und Duppa dargestellte Methacrylsäure in Propionsäure und Kohlensäure. Diefs führe unzweifelhaft zu der Structurformel

$$CH_2=CH-CH_2-CO_2H,$$

wie sie ja auch nach der bis jetzt für die Allylverbindungen wohl allgemein gültigen Auffassung a priori zu erwarten war.

Man sieht, dafs diese Angaben Widersprüche einschliefsen, die wohl geeignet sind in Verlegenheit zu bringen. Nach den physikalischen Eigenschaften ist die aus Aldehyd dargestellte

*) Diese Annalen **159**, 165.

) Daselbst **191, 66.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 180.

Crotonsäure; identisch mit der aus Allylcyanid bereiteten; aber beim Schmelzen mit Kali liefert die erstere nur Essigsäure, die zweite dagegen Propionsäure neben Kohlensäure.

Soll man danach annehmen, dafs es zwei chemisch verschiedene Crotonsäuren gebe, die sich zufällig in ihren physikalischen Eigenschaften bis zum Verwechseln ähnlich sehen? Soll den Allylverbindungen zu Liebe die Condensation des Aldehyds anders interpretirt werden, als diefs oben geschehen ist, trotz aller Gründe, die sich zu Gunsten dieser Interpretation aufführen lassen und die oben zusammengestellt sind. Soll man mit Tollens annehmen, beim Schmelzen mit Kali fände innere Umsetzung statt, diefs sei bei meinem Versuche der Fall gewesen, bei dem von Claus aber nicht? Oder darf man vielleicht andererseits der Vermuthung Raum geben, Claus habe aus einem an Propyljodid reichen Allyljodid ein Gemenge von Buttersäure und Crotonsäure dargestellt, so dafs er beim Schmelzen mit Kali ein Gemisch von Buttersäure und Essigsäure erhielt, durch dessen weitere Verarbeitung er dann ein Silbersalz gewann, welches zufällig die Zusammensetzung des propionsauren Silbers zeigte? War sein propionsaures Silber vielleicht ein gemischtes Salz, welches neben Essigsäure noch Crotonsäure enthielt, die der Zersetzung entgangen war, und hat er dabei Kohlensäure, die aus dem Kali oder aus Verunreinigungen stammte, für ein wesentliches Spaltungsproduct gehalten?

Es ist einleuchtend, dafs diese Fragen nur durch eine sorgfältige Wiederholung der Claus'schen Versuche beantwortet werden können; zu meiner persönlichen Ueberzeugung habe ich einstweilen folgenden Versuch angestellt.

Ich habe genau nach der von Claus gegebenen Vorschrift Allyljodid dargestellt, dieses in Allylcyanid umgewandelt und das Product ohne weitere Reinigung verarbeitet, weil auch Claus auf die Reindarstellung des Cyanids Verzicht

geleistet zu haben scheint. Aus der mit Wasser überdestillirten Säure, welche Claus, wie es scheint, direct zur Darstellung der von ihm beschriebenen Salze verwendet hat, wurde die Säure mit Aether ausgeschüttelt und destillirt. Sie ging, ohne dafs sich dabei ein constanter Siedepunkt markirte, zwischen 170 und 195° über. In dem zwischen 180 und 195° übergegangenen Antheil bildeten sich beim Abkühlen unter 0° einzelne Krystalle, wie diefs auch Claus angiebt. Da nun ein solches theilweises Erstarren, eben so wie das stetige Steigen des Siedepunkts, nicht gerade als Kriterien einer reinen Substanz gelten können, so habe ich das schwerlösliche Silbersalz dargestellt und aus diesem die Säure wieder abgeschieden. Die ätherische Lösung gab jetzt beim Verdunsten direct Krystalle. Ein beträchtlicher Theil destillirte bei 180 bis 185° über und erstarrte sofort krystallinisch; dabei markirte sich der Siedepunkt bei 182°. Eine geringe Menge höher siedender Producte blieb beim Erkalten flüssig. Die zwischen Papier ausgepreſsten Krystalle schmolzen bei 71°,5.

Ein Schmelzversuch mit Kali wurde genau ausgeführt wie bei der Crotonsäure aus Aldehyd. Die mit Wasser überdestillirte Säure wurde zur Hälfte neutralisirt und nochmals destillirt. Der Destillationsrückstand gab ein Silbersalz, welches ganz die charakteristische Form des essigsauren Silbers besafs und 64,1 pC. Silber lieferte. Aus der überdestillirten Säure wurde, genau wie früher, ein klein krystallisirendes Silbersalz erhalten von 64,2 pC. Silber. Dabei waren aus 0,36 Grm. Crotonsäure 0,38 Grm. Essigsäure erhalten worden, während 0,49 Grm. hätten gebildet werden können.

Ich will nur die sachlichen Schlüsse mittheilen, die, nach meinem Dafürhalten, aus diesen Resultaten gezogen werden können. Es sind die folgenden. Die Crotonsäure aus Allylcyanid ist absolut identisch mit der aus Aldehyd dargestellten. Aus dem Verhalten beider gegen schmelzendes Kalihydrat und

aus der synthetischen Bildung des Crotonaldehyds aus Aldehyd leitet sich für die feste Crotonsäure die Formel:

$$CH_3 - CH = CH - CO_2H$$

her. Die noch zu hebende Schwierigkeit liegt also in der Bildung der Crotonsäure aus Allylverbindungen. Auf diese Frage soll in dem folgenden Theil dieser Mittheilungen näher eingegangen werden.

Schliefslich mag es gestattet sein über Crotonsäuren von anderer Herkunft einige Bemerkungen hier anzuschliefsen, die man als Ergänzung der oben über die Crotonsäure zusammengestellten Erfahrungen vielleicht willkommen finden wird.

Die von Wislicenus*) aus β-Oxybuttersäure dargestellte Crotonsäure, für welche der Schmelzpunkt bei 71 bis 72°, der Siedepunkt bei 180 bis 182° (corrigirt) gefunden wurde, ist offenbar mit der Crotonsäure aus Aldehyd und aus Allylcyanid identisch.

Was dann weiter die flüssige Crotonsäure angeht, welche Stacewicz**) durch Erhitzen eines Gemenges von Chloraceten, Chloressigsäure und Silber erhalten haben will, so bedarf dieselbe wohl kaum mehr der Erwähnung. Seitdem ich in Gemeinschaft mit Dr. Zincke***) nachgewiesen habe, dafs das Chloraceten nicht existirt, wird man kaum daran zweifeln können, dafs bei dem Versuch von Stacewicz weder die Chloressigsäure noch das Silber eine Rolle gespielt haben; man wird vielmehr annehmen müssen, die in dem sogenannten Chloraceten enthaltene Salzsäure habe condensirend auf Aldehyd eingewirkt und so Crotonaldehyd erzeugt. Da Stacewicz die Bildung einer Säure erwartet hatte, so mag er sauer reagirenden Crotonaldehyd für eine flüssige Crotonsäure an-

*) Diese Annalen **149**, 214; und Zeitschr. f. Chemie 1869, 326.

**) Zeitschrift für Chemie 1869, 321.

***) Siehe die folgende Mittheilung.

gesehen haben; hätte er aus dem analysirten Silbersalz die Säure wieder abgeschieden, so würde er wohl feste Crotonsäure erhalten haben.

Eine andere flüssige Crotonsäure ist schon 1858 von Schlippe *) beschrieben worden. Sie soll im Crotonöl vorkommen und beim Schmelzen mit Kali nur Essigsäure liefern. Geuther und Frölich **) haben bei einer neueren Untersuchung des Crotonöls keine Säure von der Zusammensetzung $C_4H_6O_2$ erhalten können. Man mufs nun freilich zugeben, dafs Schlippe's Angaben nicht völlig den Anforderungen genügen, die man jetzt zu stellen gewohnt ist; aber man kann andererseits nicht leugnen, dafs zwei Analysen des Silbersalzes zu Zahlen führten, welche sehr gut mit der Formel des crotonsauren Silbers übereinstimmen, während sie die von Geuther und Frölich gegebene Interpretation kaum zulassen. Dafs alle Essigsäure, welche Schlippe bei seinem Schmelzversuch erhielt, schon in der angewandten Säure enthalten war, ist ebenfalls schwer anzunehmen, weil dann die angewandte Säure schon vor dem Schmelzen reine Essigsäure hätte sein müssen. Ich bin ganz damit einverstanden, dafs man Schlippe's Crotonsäure vorläufig für verdächtig ansieht, aber ich bin immerhin der Meinung, die Untersuchung Eines Crotonöls berechtige noch nicht die Behauptung, in keiner Sorte Crotonöl sei jemals Crotonsäure enthalten.

Eine weitere flüssige Säure von der Formel $C_4H_6O_2$ ist von Geuther ***) dargestellt und als Quartenylsäure bezeichnet worden. Sie soll durch Rückwärtssubstitution aus

---

*) Diese Annalen **105**, 21.

**) Zeitschrift für Chemie 1870, 26 und 549.

***) Zeitschrift für Chemie 1869, 270; 1870, 27; und Journ. f. pr. Chemie 1871, 441.

einer der beiden chlorhaltigen Säuren $C_4H_5ClO_2$ entstehen, welche aus Aethyldiacetsäure durch Einwirkung von Phosphorchlorid und nachheriges Behandeln mit Wasser gebildet werden. Geuther war früher der Ansicht, diese Säure sei identisch mit Schlippe's Crotonsäure, an deren Existenz er jetzt nicht mehr glaubt. Diese Quartenylsäure liefert nach Geuther beim Schmelzen mit Kalihydrat nur Essigsäure. Wenn man diesem Schmelzversuch Zutrauen schenken will, so ist die Quartenylsäure schwer zu deuten; aber es ist zu bedauern, dafs Geuther die Säure nicht aus dem Silbersalz wieder abgeschieden hat. Die andere aus der Aethyldiacetsäure entstehende chlorhaltige Säure liefert bei der Rückwärtssubstitution gewöhnliche Crotonsäure, für welche Geuther den Namen Tetracrylsäure vorschlägt.

Frankland und Dupp a's Methacrylsäure ist mit der Crotonsäure isomer; sie wird wohl mit Recht durch die Formel ausgedrückt, die man ihr jetzt beilegt.

(Fortsetzung folgt.)

Ueber das sogenannte Chloracoten und die polymeren Modificationen des Aldehyds *);

von *Aug. Kekulé* und *Th. Zincke*.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingelaufen den 14. Februar 1872.)

Unter den theoretischen Detailfragen, welche in den letzten Jahren die Aufmerksamkeit der Chemiker in hohem Grade in Anspruch genommen haben, ist eine der interessantesten wohl die folgende: „Sind in allen organischen Verbindungen, selbst in den an Wasserstoff verhältnifsmäfsig armen, alle Kohlenstoffatome als gesättigt anzusehen, oder giebt es auch Körper, in welchen freie Verwandtschaften, also sogenannte Lücken, angenommen werden müssen?“

Noch vor wenig Jahren haben viele Chemiker der letzteren dieser beiden Ansichten den Vorzug gegeben; in der neueren Zeit wird ziemlich allgemein die erstere für die wahrscheinlichere gehalten. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften fast aller organischen Verbindungen, in welchen man früher freie Kohlenstoffaffinitäten oder Lücken annahm, glaubt man jetzt besser durch die Annahme dichterer Kohlenstoffbindung deuten zu können. Während man früher die leichte Additionsfähigkeit vieler Verbindungen auf das Vorhandensein von Lücken zurückführte, hält man es jetzt für wahrscheinlicher, dafs bei derartigen Additionen die dichtere Kohlenstoffbindung sich theilweise löse. Man stellt jetzt nahezu alle solche Körper durch Formeln dar, welche wie die des Aethy-

*) Vorläufige Mittheilungen vgl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 129 und 468.

lens $H_2C = CH_2$ oder Acetylens $HC \equiv CH$ doppelt- oder dreifach-gebundene Kohlenstoffatome enthalten.

Nun sind aber einzelne Substanzen beschrieben worden, deren Existenz nur erklärt werden kann, wenn man ungesättigte Kohlenstoffaffinitäten in ihnen annimmt. Unter diesen nimmt das Chloraceten eine der ersten Stellen ein.

Das Chloraceten hat dieselbe empirische Zusammensetzung und nach der Dampfdichte auch dasselbe Moleculargewicht wie das Monochloräthylen (Vinylchlorid). Wenn nun diesem, sowie es allgemein und auch wohl mit Recht geschieht, die Constitutionsformel $H_2C = CHCl$ zugeschrieben wird, so müssen in dem isomeren Chloraceten nothwendig zwei unbefriedigte Kohlenstoffverwandtschaften angenommen werden, und man kann es also durch eine der folgenden Formeln darstellen: $H_2C - CHCl$ oder $H_3C - CCl$. Die erstere Formel und andere ihr ähnliche sind schon wiederholt für unwahrscheinlich erklärt worden. Je eine unbefriedigte Verwandtschaft an zwei benachbarten und sonst zusammenhängenden Kohlenstoffatomen, dies ist, so sagt man, mit doppelter Bindung gleichbedeutend. Die durch die zweite Formel ausgedrückte Ansicht ist nicht nur wiederholt benutzt, sie ist sogar die Grundlage weitgehender theoretischer Speculationen geworden *).

Uns scheint nun, obgleich wir die Möglichkeit der Existenz ungesättigter Kohlenstoffatome keineswegs in Abrede stellen wollen, als habe die Annahme derartiger freier Verwandtschaften in gewöhnlichen Fällen etwas wenig Wahrscheinliches; bei Moleculen mit nur zwei Kohlenstoffatomen will sie uns am Wenigsten einleuchten. Die Idee nicht befriedigter Verwandtschaften involvirt, wie wir meinen, Etwas wie nicht vorhandenes Gleichgewicht. Ein Molecül von der

*) Paterno, Giorn. di scienze nat. ed econ. Vol. 6, Palermo 1870.

Constitution, welche man dem Chloraceten zuschreibt, scheint uns kaum existenzfähig; seine Kohlenstoffatome müssen dem Bestreben Folge leisten, in Bezug auf Bindung der einzelnen Atome eine vollständige Gleichgewichtslage anzunehmen. — Auf die Annahme eines zweiwerthigen Kohlenstoffatoms im Chloraceten, wenn darunter etwas Anderes verstanden werden soll als Kohlenstoff mit zwei freien Affinitäten, wollen wir hier nicht näher eingehen.

Diese Betrachtungen veranlafsten uns, zu einer erneuten Untersuchung des Chloracetens, die denn auch in der That unsere theoretischen Voraussetzungen bestätigt hat.

Wir halten es für geeignet, unseren Versuchen zunächst eine Zusammenstellung der über das Chloraceten vorliegenden thatsächlichen Angaben vorauszuschicken.

Mit dem Namen *Chloraceten* hat Harnitz-Harnitzky*) „vorläufig" einen Körper bezeichnet, welchen er durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aldehyddampf erhalten hatte. Drei Analysen:

Kohlenstoff	37,92	37,85	37,87
Wasserstoff	4,82	4,79	4,95
Chlor	57,25	57,12	57,09

führen zu der Formel C_3H_3Cl und diese Formel wird bestätigt durch die bei 100° bestimmte Dampfdichte; gefunden 2,1887, berechnet 2,1596. Die Bildung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_3H_4O + COCl_2 = C_3H_3Cl + HCl + CO_2.$$

Chlorwasserstoff entweicht in Menge, auch die Kohlensäure ist nachgewiesen worden. Das Chloraceten verdichtet sich in den Vorlagen zu länglichen Blättern, die bei etwa 0° schmelzen und bei 45° ins Sieden kommen. Eigenthümlich

*) Diese Annalen **111**, 192.

ist sein Verhalten gegen Wasser; es sinkt zu Boden, nimmt Butterconsistenz an und löst sich endlich bei gelindem Erwärmen unter Zersetzung. Dabei entsteht Salzsäure und Aldehyd.

Sechs Jahre später hat Friedel *) unter „gefälliger Mitwirkung des Entdeckers“ die „penibele und delicate“ Darstellung des Chloracetens wiederholt. In einer neueren Abhandlung **) theilt er einige Details der Bereitung mit; er giebt weiter an, bei der Rectification bleibe Paraldehyd im Rückstand, das gegen 50° übergegangene Chloraceten erstarre beim Abkühlen mit Eis, es müsse direct verarbeitet werden, weil es von einem Tage zum anderen spontane Zersetzung erleide.

Im Jahre 1868 hat Kraut ***) von Neuem Chloraceten bereitet. Er fand alle Angaben von Harnitz-Harnitzky über Darstellung und Eigenschaften vollkommen richtig und konnte aus mehreren Kilogrammen Aldehydammoniak mehr als 50 Grm. Chloraceten gewinnen, welches bei 0° krystallinisch erstarrte und bei 45° kochte.

Weder Friedel noch Kraut haben neue Analysen des Chloracetens für nothwendig gehalten, da die Zusammensetzung desselben durch die Angaben Harnitz-Harnitzky's hinlänglich festgestellt schien.

Stacewicz †), der in der neuesten Zeit wieder mit Chloraceten gearbeitet hat, macht weder über Darstellung noch Eigenschaften nähere Angaben.

Harnitz-Harnitzky behauptet, beim Erhitzen von Chloraceten mit benzoësaurem Baryt werde Zimmtsäure ge-

*) Compt. rend. 60, 930.

**) Ann. chim. phys. [4] 16, 403.

***) Diese Annalen 147, 107.

†) Zeitschrift für Chemie 1869, 321.

bildet; er giebt sogar eine sehr befriedigende Analyse des Silbersalzes der so dargestellten Säure. Kraut wiederholte den Versuch, konnte aber keine Zimmtsäure gewinnen. Friedel giebt an, dafs durch Einwirkung von Chloraceten auf Natriummethylat Aceton gebildet werde; er hat das so gebildete Aceton analysirt und genauer untersucht. Stacewicz endlich will Crotonsäure erhalten haben, indem er Chloraceten und Monochloressigsäure mit metallischem Silber erhitzte.

Alle diese Angaben sind so bestimmt, dafs es auf den ersten Blick scheinen mufs als könne die Existenz des Chloraceteus gar nicht in Zweifel gezogen werden. Trotzdem waren es gerade diese Angaben, die uns in dem Zweifel noch bestärkten, zu welchem uns die oben angedeuteten theoretischen Gründe schon geführt hatten.

Es schien uns zunächst unwahrscheinlich, dafs ein gechlorter Kohlenwasserstoff von so niedrigem Moleculargewicht bei 0° erstarren und bei 45° sieden solle, während das isomere Chloräthylen bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist und sich erst weit unter 0° zu einer Flüssigkeit verdichtet. Eine spontane Zersetzung kam uns geradezu undenkbar vor; was sollte dabei entstehen? Die Zersetzbarkeit durch Wasser bot neue Schwierigkeiten; denn die Annahme, der Sauerstoff und ein Wasserstoffatom des Wassers würden gegen Chlor und zwei Lücken ausgetauscht, genügt für sich allein nicht; es bleibt noch zu erklären, warum Wasserstoff und Sauerstoff, die vorher gebunden waren, sich lösen, um sich jetzt beide an Kohlenstoff zu binden. Wenn überhaupt Zersetzung eintritt, hätte noch am ersten die Bildung eines Vinylalkohols erwartet werden dürfen, der dann nur durch sogenannte Umlagerung der Atome sich in den isomeren Aldehyd verwandeln könnte.

Aehnlich verhielt es sich mit der Synthese des Acetons. Hier hätte vielleicht der mit dem Aceton isomere Methyläther

des Vinylalkohols entstehen können, durch weitere Umlagerung erst Aceton.

Die Synthese der Zimmtsäure kommt weniger in Betracht, da die negativen Resultate Kraut's schon einen Schatten auf Harnitz-Harnitzky's Angaben werfen. Die Bildung eines Vinyläthers der Benzoësäure wäre zur Noth denkbar, aber die Umwandlung dieses Aethers in Zimmtsäure kaum erklärlich.

Alle diese Zweifel trugen natürlich dazu bei, das Chloraceten einer erneuten Untersuchung zu unterziehen.

Bei Beginn unserer Versuche glaubten wir indessen dem, was von anderer Seite als Thatsache veröffentlicht worden war, Rechnung tragen zu müssen, und wir gestatteten uns daher nicht, unsere Zweifel bis auf die Existenz des Chloracetens auszudehnen. Wir dachten, das Chloraceten sei mit dem Chloräthylen vielleicht nicht isomer, sondern polymer; es zerfalle bei gewissen Reactionen und trete dann als Chloräthylen in Wirkung. Wir hielten sogar die Annahme für zulässig, es erleide schon beim Erhitzen eine solche Spaltung des Moleculs und erzeuge deshalb einen leichteren Dampf. Dem anderen Gedanken, das Chloraceten sei mit dem Chloräthylen identisch, das letztere aber in reinem Zustande noch nicht dargestellt, glaubten wir nicht Raum geben zu dürfen, schon weil die Angaben über das Chloräthylen von Regnault herrühren. Wir haben uns trotzdem veranlafst gefunden, diesen Körper von Neuem darzustellen. Dafs wir Regnault's Angaben richtig und den Siedepunkt bei -18^0 bis -17^0 fanden, war uns nicht überraschend. Wir haben uns dann mit der Darstellung des Chloracetens beschäftigt und dabei so sonderbare Erscheinungen beobachtet, dafs uns eine etwas ausführlichere Beschreibung unserer Versuche zweckmäfsig zu sein scheint.

Zu unseren Versuchen diente völlig reiner Aldehyd, den wir zum grofsen Theil selbst dargestellt hatten. Das Kohlenoxychlorid war stets von Chlor befreit, bisweilen sogar zur Flüssigkeit verdichtet worden. Die Versuche selbst wurden in mannigfacher Weise abgeändert. Das Chlorkohlenoxyd trat, wie Harnitz-Harnitzky es vorschreibt, in einen mit Aldehyddampf gefüllten Ballon; es strömte nach Friedel's Vorschrift gleichzeitig mit Aldehyddampf in einen schwach erwärmten Ballon; es wurde gasförmig in den Aldehyd eingeleitet u. s. w.; mehrmals haben wir auch flüssiges Chlorkohlenoxyd mit Aldehyd gemischt und das Gemenge bisweilen auch erhitzt. Alle Reactionen gaben im Wesentlichen dasselbe Resultat. Eine energische Reaction war niemals wahrzunehmen, das Product verdichtete sich zum gröfsten Theil erst in den stark gekühlten Vorlagen und erstarrte hier bisweilen direct zu einer krystallinischen Masse. Bei der Rectification destillirte der gröfste Theil bei etwa 45° und das Product erstarrte bei 0° oder wenigstens bei etwas niedrigerer Temperatur.

Wenn wir uns damit hätten begnügen wollen, so würden auch wir nur sagen können, dafs wir die früheren Angaben völlig richtig gefunden hätten. Unser Product zeigte aufserdem gegen Wasser genau das von Harnitzky angegebene Verhalten. Es erlitt auch, ähnlich wie diefs Friedel angiebt, wenngleich nicht von einem Tage zum andern, eine spontane Zersetzung, auf die wir später zurückkommen werden. Eine Eigenschaft dagegen fanden wir nicht bestätigt, wir meinen die Zusammensetzung und besonders den hohen Chlorgehalt. Das Product verschiedener Darstellungen enthielt bald mehr, bald weniger Chlor, niemals aber auch nur annähernd 57 pC.

Schon bei der ersten Darstellung war uns aufgefallen, dafs geringe Mengen von Chlorkohlenoxyd eine verhältnifs-

mäfsig grofse Ausbeute an Chloraceten liefern. Wir fanden später, dafs aus einem Gemisch von Chlorkohlenoxyd und Aldehyd das erstere fast vollständig abdestillirt werden kann und doch der Rückstand die Eigenschaften und das Verhalten des Chloracetens zeigt. Sorgfältige Versuche lehrten, dafs niemals Kohlensäure und Salzsäure in irgend erheblicher Menge auftraten.

Bei der Rectification zeigten sich dann höchst eigenthümliche Erscheinungen. Es entwich fortwährend Chlorkohlenoxyd, trotz guter Kühlung war das Destillat in der Vorlage stets heifs; es zeigte 35°, 38° und selbst 41°; es gerieth bisweilen sogar von selbst ins Sieden. Dieselben Erscheinungen wiederholten sich bei jeder Rectification. Daher traten noch weitere Eigenthümlichkeiten auf. Das Thermometer, anstatt langsam zu steigen, fiel gewöhnlich während der Destillation, so dafs sich beispielsweise die Fractionen so folgten:

I. Operation		II. Operation	
Thermometer in		Thermometer in	
Flüssigkeit	Dampf	Flüssigkeit	Dampf
65	55	44	40
56	51	45	40
49	47	49	41
46	44	53	42
47	45	52	44
60	55	50	43
		48	41
		47	40
		47	40

Die Siedepunkte sind von 5 zu 5 Minuten abgelesen.

Bei jeder Destillation wurden aus Fractionen, welche vorher unter 50° überdestillirt waren, gewisse Mengen weit höher siedender Producte erhalten. Liefs man die Destillationen rasch aufeinander folgen, so ging schliefslich viel bei etwa 120° über, blieben dagegen die über 50° siedenden Antheile einige Zeit stehen, so destillirte wieder viel unter 50°.

Alle diese Erscheinungen führten uns zunächst auf die Vermuthung, dafs das Chlorkohlenoxyd nicht nach irgend welchem einfachen Molecularverhältnifs auf den Aldehyd einwirke, dafs es vielmehr eine den Fermenten ähnliche Wirkung ausübe. Diefs veranlafste uns, minimale Mengen von Chlorkohlenoxyd mit Aldehyd zusammenzubringen. Wir verfuhren dabei meistens so, dafs die von flüssigem Chlorkohlenoxyd ausgehauchten Dämpfe in einen zur Hälfte mit Aldehyd angefüllten Ballon eingegossen wurden. Blieb das Gefäfs dann einige Zeit bei niederer Temperatur (0° und weniger) stehen, so schieden sich stets Krystalle von *Metaldehyd* aus, die indessen bei längerem Stehen wieder verschwanden. Wurde der mit Chlorkohlenoxyd zusammengebrachte Aldehyd bei mittlerer Temperatur sich selbst überlassen, so trat nach kurzer Zeit Erwärmung ein, die meistens bis 40°, einmal in etwa $^3/_4$ Stunden bis 47° stieg. Alle in dieser Weise dargestellten Producte verhielten sich bei der Destillation genau wie die nach Hrutzky's Methode bereiteten Präparate. Sie zeigten dieselben Siedepunkte, dasselbe Erhitzen im Destillat u. s. w.

Die spontane Erhitzung der Destillate liefs uns dann weiter vermuthen, dafs der unter dem Einflufs des Chlorkohlenoxyds aus Aldehyd entstehende Körper bei der Destillation eine Art von Dissociation erleide; dafs Aldehyd überdestillire, welcher in der Vorlage durch das gleichzeitig mit übergegangene Chlorkohlenoxyd von Neuem verändert werde. War diese Ansicht richtig, so mufste der Dampf in genügender Entfernung vom Destillationsgefäfse annähernd die Siedetemperatur des Aldehyds zeigen. Das Siedegefäfs wurde deshalb so eingerichtet, dafs durch Verschieben des Thermometers sowohl die Temperatur des Dampfes als auch der Flüssigkeit bestimmt werden konnte, und dafs der Dampf zunächst eine aufsteigende, 1 Meter lange Röhre passiren mufste, in welcher sich oben wieder ein Thermometer befand. Dann folgte eine mit

Eiswasser gekühlte Glasspirale und die Vorlage, welche ebenfalls mit einem Thermometer versehen war. Bei allen Destillationen, welche mit den verschiedensten Präparaten ausgeführt wurden, zeigte das oben im Dampf befindliche Thermometer in der That nahezu die Siedetemperatur des Aldehyds. Im Destillat trat wie früher stets Erhitzung ein. Von den zahlreichen Beobachtungen, die mit diesem Apparat gemacht wurden, mögen beispielsweise die folgenden hier Platz finden.

Zu 150 Grm. Aldehyd von $+2^0$ wurde etwas Chlorkohlenoxyd gebracht und das Gemenge bei einer Lufttemperatur von $+2^0$ sich selbst überlassen. Es hatte sich langsam bis zu 15^0 erwärmt und zeigte zuletzt 13^0. Jetzt wurde von dem gebildeten Metaldehyd abfiltrirt und die Flüssigkeit in ein Zimmer von 15^0 Lufttemperatur gebracht. In wenig Minuten trat Erwärmung ein, die bis 38^0 stieg. Bei der nun ausgeführten Destillation wurden die folgenden Temperaturen beobachtet, wo a die Temperatur der siedenden Flüssigkeit, a′ die Temperatur des Dampfes im Siedegefäfse, b die Temperatur bei 1 Meter Entfernung und c endlich diejenige der Vorlage bedeutet.

a	45	45	45	46	46	46	46	46	48	48,5	51
a′	25	31	30	31	30	31	30,5	29	29	30,5	38
b	22	26,5	27	27	26	26,5	26	26	25	26	26
c	19	28	31,5	32	34	34	34	34,5	38	41	43.

Die Temperaturen wurden bei diesen und allen folgenden Destillationen von 5 zu 5 Minuten abgelesen.

Bei einer am anderen Tage ausgeführten zweiten Destillation wurden die folgenden Thermometerstände beobachtet :

a	48	58	60	61,5	68	77	84	96
a′	41	39	40	45	47	50	50	54
b	27	24	33	31,5	31	30,5	29	28
c	27	31	32,5	34	37	37	37	35.

Bei einer dritten direct nachher ausgeführten Destillation wurde gefunden :

a	62	62	61	62	78	79	85	90	97
a′	45	45	45,5	47	46,5	44	42	41	41
b	37	39	38,5	38	34,5	26,5	24,5	24	23
c	—	28	31	33	36	36	36	36	35.

Jetzt wurde mit abwärts gerichtetem Kühler nochmals destillirt und dabei die Siedepunkte beobachtet, die weiter oben (I. Operation) angegeben sind.

Ein Präparat von einer anderen Darstellung, bei dessen Bereitung nach Friedel's Vorschrift verfahren worden war, zeigte bei der zweiten Destillation folgende Temperaturgrade:

a	52	58	52	51	51	50,5	52,5	55
a′	43	45	48	48	48	49	51	54
b	25	38	38	35	32	30	29	29,5
c	—	26	31	31,5	32	31,5	30	34.

Es wurde oben erwähnt, dafs bei allen Rectificationen gewisse Mengen eines höher siedenden Productes gewonnen wurden, und dafs bei rasch aufeinander folgenden Destillationen beträchtliche Mengen dieses höher siedenden Körpers abgeschieden werden konnten. Bei genauer Untersuchung wurde dieses Product mit Leichtigkeit als Paraldehyd erkannt. Daraus mufste zunächst geschlossen werden, dafs Chlorkohlenoxyd aus Aldehyd Paraldehyd zu erzeugen vermag. Berücksichtigt man dann weiter die früher mitgetheilte Erfahrung, nach welcher hoch siedende Antheile wieder niedrig siedende und sich erhitzende Producte liefern, wenn sie zunächst längere Zeit gestanden und erst dann der Destillation unterworfen wurden; so kommt man zu der weiteren Ansicht, dafs auch der Paraldehyd bei längerer Einwirkung von Chlorkohlenoxyd wieder Veränderung erleiden mufs. Directe Versuche haben diese Ansicht bestätigt. Reiner Paraldehyd mit etwas Chlorkohlenoxyd versetzt und sofort der Destillation unterworfen, geht unverändert über. Hat das Gemenge einige Zeit (etwa über Nacht) gestanden, so giebt es bei der Destillation niedrig siedende und sich erhitzende Producte.

Auch hier wollen wir wenigstens die Beobachtungen mittheilen, welche bei einer in dem oben beschriebenen Apparate ausgeführten Destillation gemacht wurden. Paraldehyd, der zwei Tage mit etwas Chlorkohlenoxyd gestanden hatte, gab beim Destilliren folgende Temperaturen:

a	73	75	75	76	81	85	83	83,5	85
a'	52	51	52	52	51	60	57	58	60
b	29	27	26	24	24	25	24	23	23
c	—	35	36	35	37	37	36	35	32

Paraldehyd und gewöhnlicher Aldehyd verhalten sich also gegen Chlorkohlenoxyd im Wesentlichen gleich; beide liefern dasselbe Product. Die einfachste Erklärung, welche für diese Erscheinungen gegeben werden kann, ist folgende: Der Aldehyd geht bei Anwesenheit von Chlorkohlenoxyd unter starker Erhitzung theilweise in Paraldehyd über, der Paraldehyd verwandelt sich bei längerer Einwirkung von Chlorkohlenoxyd ohne Erwärmung zum Theil in gewöhnlichen Aldehyd. Dafür sprechen auch die folgenden, mit der Mohr'schen Wage ermittelten specifischen Gewichte:

Aldehyd (durch Chlorkohlenoxyd verändert) = 0,985
Paraldehyd „ „ „ = 0,987
Aldehyd rein = 0,805
Paraldehyd „ = 0,998.

Ein aus Aldehyd oder aus Paraldehyd mit Chlorkohlenoxyd gewonnenes Product ist also nichts anderes als ein Gemenge der beiden Aldehydmodificationen mit mehr oder weniger Chlorkohlenoxyd. Die Mengenverhältnisse der beiden Aldehydmodificationen sind wohl je nach den Bedingungen des Versuches, namentlich der Menge des Ferments und der Temperatur, verschieden. Wird durch Erwärmen Aldehyd ausgetrieben, so stellt sich das durch die Temperatur u. s. w. bedingte Gleichgewicht wieder her; es wird also neuer Aldehyd gebildet, der wieder in Dampfform entweicht, und es gelingt bei langsamer Destillation, annähernd die ganze Menge als

gewöhnlichen Aldehyd überzudestilliren. Wird dasselbe Gemenge stark abgekühlt, so krystallisirt Paraldehyd aus; in der abgegossenen Flüssigkeit bildet sich, wenn dieselbe wieder auf die ursprüngliche Temperatur gebracht wird, von Neuem Paraldehyd, der durch Abkühlen ausgeschieden werden kann u. s. w. Entfernt man aus einem solchen Gemenge das als modificirendes Ferment wirkende Chlorkohlenoxyd, etwa durch Digestion mit Bleicarbonat, so erhält man ein dem gerade stattfindenden Gleichgewichtszustande entsprechendes Gemisch von Paraldehyd und Aldehyd. Jetzt können die beiden Aldehydmodificationen durch fractionirte Destillation getrennt werden; im Destillat tritt natürlich keine Erhitzung ein, weil kein Körper vorhanden ist, welcher eine neue Umwandlung des Aldehyds hervorbringen könnte.

Unterwirft man ein aus beiden Aldehydmodificationen und aus Chlorkohlenoxyd bestehendes Gemenge der Destillation und läfst die entweichenden Dämpfe, Aldehyd und Chlorkohlenoxyd, über erwärmten Aetzkalk streichen, so destillirt reiner Aldehyd über, der sich in der Vorlage weder erwärmt, noch verändert. Bisweilen gelingt es, so das ganze Gemenge auf diesem Wege in gewöhnlichen Aldehyd umzuwandeln.

Wir müssen jetzt erwähnen, dafs das Chlorkohlenoxyd selbst bei oft wiederholter Destillation sich in solchen Aldehydgemengen erhält, und dafs es auch beim Aufbewahren einige Tage als solches vorhanden bleibt. Nach längerem Stehen findet sich statt seiner Salzsäure, ohne dafs die Präparate dadurch ihre eigenthümlichen Eigenschaften verlieren; sie verhalten sich bei der Destillation genau wie vorher. Dieſs erklärt sich dadurch, dafs auch die Salzsäure, sogar in sehr kleinen Mengen, fähig ist, sowohl den Aldehyd als auch den Paraldehyd in das wiederholt beschriebene Gemisch der beiden Aldehydmodificationen (sogenanntes Chloraceten) um-

zuwandeln. Beim Zusammenbringen von Aldehyd mit Spuren von Salzsäure treten dieselben Erscheinungen auf, wie bei Anwendung von Chlorkohlenoxyd. In der Kälte wird Metaldehyd gebildet; bei mittlerer Temperatur tritt starke Erhitzung ein; die Destillate erwärmen sich u. s. w. Es scheint sogar, als wirke die Salzsäure noch energischer als das Chlorkohlenoxyd.

Der Vollständigkeit wegen soll auch hier ein Versuch näher beschrieben werden.

100 Grm. Aldehyd wurden mit etwas Salzsäuregas zusammengebracht und bei — 1° sich selbst überlassen; die Temperatur stieg in einer Stunde bis auf 34°. Bei längerem Stehen in der Kälte erstarrte das Product fast vollständig zu Paraldehyd. Bei der Destillation wurden folgende Temperaturen beobachtet:

a	65	70	78	85	95	100	110
a'	54	51,5	54	54	70	78	95
b	32	34	35	33	31	31	33
c	25	31	33	35	32	34	35

Bei einer am folgenden Tage ausgeführten Rectification mit abwärts gerichtetem Kühler zeigte die Flüssigkeit beim Beginn des Siedens 60°, das Thermometer im Dampf 44°; das letztere schwankte dann von 46° auf 42° und wieder auf 45°.

Dafs auch der Paraldehyd von Salzsäure in derselben Weise wie von Chlorkohlenoxyd verändert wird, zeigt folgende Destillation:

a	46	45	46,5	46	46	58	62	65	66	70
a'	39	40	39	39	40	41	44	43	44,5	48
b	37	36	34	33,5	34	33,5	32	31	30	29.

Das Destillat erhitzte sich dabei bis zu 30°.

Aehnlich verhält sich auch die Schwefelsäure. Die vermittelst dieser Säure dargestellten Aldehydgemische geben indessen bei der Destillation selbstverständlich nur gewöhn-

lichen Aldehyd, weil die Schwefelsäure als nicht flüchtiges Ferment im Rückstand bleibt.

Erwähnung verdient vielleicht noch Folgendes: Bei langsamer Destillation des mit Schwefelsäure bereiteten Aldehydgemisches zeigt ein in der siedenden Flüssigkeit befindliches Thermometer fast constant 44 bis 45°; offenbar weil bei dieser Temperatur der Aldehyd aus dem Gemenge abdestillirt, während gleichzeitig die zurückbleibende Schwefelsäure neuen Aldehyd erzeugt. Der entweichende Aldehyddampf ist in der Nähe der siedenden Flüssigkeit überhitzt, zeigt aber in einiger Entfernung vom Siedegefäfs genau den richtigen Siedepunkt (21 bis 22°). Eben so zeigt auch der durch Aetzkalk vom Chlorkohlenoxyd befreite Aldehyddampf den richtigen Siedepunkt des reinen Aldehyds. Wenn bei allen Destillationen der mittelst Salzsäure oder Chlorkohlenoxyd dargestellten Aldehydgemische weniger constante Temperaturen beobachtet wurden, so ist dies leicht erklärlich. Die flüchtigen Fermente entweichen während der Destillation; im Rückstand häuft sich also der Paraldehyd an und die Siedetemperatur mufs steigen. Anderseits bewirken aber die flüchtigen Fermente schon im Kühlrohr eine theilweise Umwandlung des Aldehyds in Paraldehyd, und die Dämpfe besitzen daher eine Temperatur, die höher ist als der Siedepunkt des Aldehyds.

Schliefslich müssen wir noch hervorheben, dafs auch das Chlorkohlenoxyd, ähnlich wie andere Körper, den Aldehyd zu Crotonaldehyd zu condensiren vermag. Diese Condensation findet schon in der Kälte statt und kann bei gröfserem Gehalte an Chlorkohlenoxyd sehr weit gehen. Dabei wird Wasser ausgeschieden, welches etwa noch vorhandenes Chlorkohlenoxyd in Kohlensäure und Salzsäure zerlegt, die ihrerseits von Neuem Condensation hervorrufen kann. Auf diesem Verhalten des Aldehyds beruht die von Friedel beobachtete spontane Zersetzung seines Chloracetens beim Aufbewahren.

Die hier mitgetheilten Beobachtungen lassen bei uns keinen Zweifel darüber, dafs wir den von Harnitz-Harnitzky als Chloraceton beschriebenen Körper unter Händen gehabt haben. Uns scheint es wenigstens nicht wahrscheinlich, dafs es aufser dem beschriebenen Aldehydgemisch noch eine zweite, aus Chlorkohlenoxyd und Aldehyd darstellbare Substanz von gleichen Eigenschaften geben sollte, welche der Formel C_3H_5ClO entspräche.

Wenn nun aber das Chloraceton nicht existirt, wie erklären sich dann die mit ihm ausgeführten Synthesen?

Die von Harnitz-Harnitzky als Thatsache behauptete Synthese der Zimmtsäure aus Chloraceton und Benzoësäure kommt dabei wohl kaum in Betracht, zunächst weil Kraut diese Synthese nicht bestätigen konnte, und dann auch, weil so ziemlich alle Angaben von Harnitz-Harnitzky jetzt als irrig erkannt worden sind.

Friedel's Synthese des Acetons hat unser Nachdenken längere Zeit in Anspruch genommen und uns zu verschiedenen, erfolglosen Versuchen veranlafst. Wir dachten, der Aldehyd oder der Paraldehyd könne vielleicht mit Natriummethylat, möglicherweise durch Vermittelung von Salzsäure und Chlorkohlenoxyd, Aceton erzeugen; wir hielten es weiter für denkbar, dafs die CO-Gruppe des Acetons von dem Chlorkohlenoxyd geliefert werde u. s. w. Jetzt neigen wir zu der Ansicht, dafs das von Friedel untersuchte Aceton in dem angewandten Methylalkohol schon enthalten war. Friedel sagt zwar, er habe den Holzgeist aus dem Oxalsäureäther dargestellt, aber wenn dieser Aether nicht sorgfältig von den flüssigen Destillationsproducten befreit wurde, so kann wohl Aceton in den gereinigten Methylalkohol übergegangen sein.

Die von Saccewicz angegebene Synthese der Crotonsäure ist in der vorhergehenden Abhandlung ausführlicher besprochen. Die Crotonsäure ist offenbar ohne Mitwirkung

des Silbers und der Chloressigsäure durch Condensation des Aldehyds entstanden.

Polymere Modificationen des Aldehyds.

Die im Vorhergehenden mitgetheilten Erfahrungen über das sogenannte Chloraceten haben uns wiederholt Gelegenheit gegeben, Beobachtungen über die polymeren Modificationen des Aldehyds zu sammeln, und wir haben es für geeignet gehalten, dieselben durch specielle Versuche noch weiter zu ergänzen.

Die älteren Angaben über Aldehydmodificationen zeigen so wenig Uebereinstimmung, dafs ausführliche Werke neben dem gewöhnlichen Aldehyd bis zu fünf Modificationen aufzuführen genöthigt waren: 1) Eine flüssige, bei 91° siedende Modification, welche Liebig*) durch Zufall erhalten hat. 2) Den bei + 2° schmelzenden und bei 94° siedenden Elaldehyd, welchen Fehling zufällig erhielt, als er Aldehyd der Winterkälte aussetzte**). 3) Eine flüssige, bei 125° siedende Modification, die Weidenbusch***) durch Einwirkung von sehr verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure aus gewöhnlichem Aldehyd darstellte, und für welche Gerhardt den Namen Paraldehyd vorschlug. 4) Den festen, nicht schmelzbaren, aber sublimirbaren Metaldehyd, von Liebig entdeckt†) und von Fehling und Weidenbusch wieder beobachtet. 5) Den bei Einwirkung von Chlorzink auf Glycol oder Aldehyd entstehenden Acraldehyd, dessen Bildung Wurtz beobachtet††) und den Bauer näher untersucht hat†††).

*) Liebig, chemische Briefe.
) Diese Annalen **27, 319.
***) Daselbst **66**, 152.
†) Daselbst **14**, 141.
††) Daselbst **108**, 84.
†††) Daselbst **117**, 141.

Der Acraldehyd ist, wie in den vorhergehenden Blättern mitgetheilt wurde, von dem Einen von uns als wasserhaltiger Crotonaldehyd erkannt worden. Ueber die anderen Modificationen liegen neuere Untersuchungen von Geuther und Cartmell *) und von Lieben **) vor. Die Ersteren gewannen durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Aldehyd eine bei 124° siedende und bei + 10° schmelzende Modification, welche sie Elaldehyd nannten; der Letztere erhielt durch Erhitzen von Jodäthyl mit Aldehyd und durch Einwirkung von Cyan auf Aldehyd eine bei 123 bis 124° siedende Modification welche in dem einen Falle bei + 12°, im andern bei + 4° schmolz. Die genannten Chemiker sind der Ansicht, die von Eehling und von Weidenbusch erhaltenen Körper seien unter sich und mit den von ihnen dargestellten Substanzen identisch; unsere Versuche führen mit Sicherheit zu dem Resultate, dafs es in der That aufser dem gewöhnlichen Aldehyd bis jetzt nur zwei aus demselben entstehende Modificationen giebt: 1) den schmelzbaren und destillirbaren Paraldehyd und 2) den nicht schmelzbaren und destillirbaren Metaldehyd.

In Uebereinstimmung mit Geuther und Cartmell haben auch wir beobachtet, dafs sorgfältig gereinigter Aldehyd weder bei längerem Erhitzen, noch bei anhaltendem Abkühlen, noch auch bei längerem Aufbewahren für sich Aenderung erleidet. Polymere Umwandlung ist immer an die Gegenwart gewisser Substanzen geknüpft, die eine fermentartige Wirkung auszuüben scheinen. In den meisten Fällen werden beide Aldehydmodificationen gleichzeitig gebildet; der Metaldehyd entsteht vorzugsweise in der Kälte, der Paraldehyd namentlich bei mittlerer oder höherer Temperatur. Wenn in einem als rein dargestellten Aldehyd, ohne dafs ihm absichtlich eine

*) Diese Annalen **112**, 16.

) Diese Annalen Suppl.-Bd. **1, 114.

fremde Substanz zugesetzt wäre, eine polymere Umwandlung eintritt, wie auch wir es öfter zu beobachten Gelegenheit hatten, so mufs nach unseren Erfahrungen angenommen werden, dafs dennoch ein fremdartiger Körper zugegen gewesen sei.

I. *Paraldehyd.* — Sehr viele Substanzen besitzen, wie wir bei den Versuchen über das Chloracetal erörtert haben, die Eigenschaft, den Aldehyd unter Erhitzung theilweise in Paraldehyd zu verwandeln. Wir haben erwähnt, dafs wenn Salzsäure, Chlorkohlenoxyd oder schweflige Säure auf Aldehyd einwirken, selbst bei minimalen Mengen derselben, sehr bald Erhitzung des Aldehyds eintritt, die bis 38 oder 40° gehen kann; in offenen Gefäfsen geht hierbei natürlich viel Aldehyd verloren, und man ist daher genöthigt, die Reaction in starken, gut verschlossenen Flaschen verlaufen zu lassen. Ein ähnliches Resultat erhält man bei Anwendung von Schwefelsäure; wird zu Aldehyd ein Tropfen concentrirte Schwefelsäure gesetzt, so findet explosionsartiges Aufkochen statt, durch welches ein grofser Theil des Aldehyds verloren geht, während der Rest sich in Paraldehyd verwandelt; weniger energisch wirkt eine verdünnte Säure. Bei allen diesen Reactionen findet eine fast vollständige Umwandlung in Paraldehyd statt, wie man mit Leichtigkeit aus dem spec. Gew. der Rohproducte ersieht; wir fanden beispielsweise bei 15° folgende spec. Gew.: 0,9825; 0,985; 0,988; 0,987 u. s. w.

Ganz ähnlich wie Salzsäuregas, Chlorkohlenoxyd u. s. w. wirkt auch Chlorzink, eine geringe Menge dieser Substanz führt den Aldehyd unter Erhitzung in Paraldehyd über. Bei Anwendung von Chlorcalcium, Kaliumacetat oder von Essigsäure haben wir keinen Paraldehyd erhalten, bei Essigsäure überhaupt keine Einwirkung beobachtet.

Die Reindarstellung des Paraldehyds aus dem auf angegebene Weise dargestellten Rohproduct gelingt nicht durch einfache Rectification, weil bei der Destillation Aldehyd rege-

herrt wird. Man muss entweder den rohen Paraldehyd mit Wasser schütteln und das von der wässerigen Lösung abgehobene und mit Chlorcalcium entwässerte Oel der Destillation unterwerfen, oder man setzt zweckmässiger und um allzugrosse Verluste zu vermeiden das Rohproduct längere Zeit Temperaturen unter 0° aus, lässt den herauskrystallisirten Paraldehyd gut abtropfen, oder presst ihn in der Kälte aus und reinigt ihn schliesslich durch Destillation. Der flüssig gebliebene Antheil, von Neuem unter 0° abgekühlt, giebt in der Regel eine zweite Krystallisation, welche wie die erste behandelt wird.

Wir haben es auch für nöthig gehalten, den Paraldehyd nach der Methode von Wreden u. Usen, also durch Zusammenbringen von Aldehyd und Wasser mit etwas Schwefelsäure, darzustellen. Der so gebildete Körper ist mit den durch die anderen Reactionen erzeugten Producten völlig identisch; die Methode giebt indessen eine verhältnismässig geringe Ausbeute, weil der Paraldehyd in nicht unerheblicher Menge in Wasser löslich ist und weil selbst bei monatlangem Stehen ein grosser Theil des Aldehyds unverändert bleibt. Auch der durch spontane Umwandlung aus als rein dargestelltem Aldehyd entstehende Paraldehyd, den wir in grösserer Menge und zu wiederholten Malen unter Händen hatten, stimmt mit dem absichtlich dargestellten in allen Eigenschaften überein.

Der Paraldehyd ist eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem, dem Acetal ähnlichem Geruche, welche unter dem auf 0° reducirten Barometerstande von 755,8 MM. bei 124° kocht (Thermometer ganz im Dampf) und bei 15° C. 0,998 spec. Gew. besitzt. Er erstarrt in Temperaturen unter + 10° zu einer eisähnlichen Masse und bildet bisweilen grosse durchsichtige Prismen, die bei + 10,5° schmelzen. Verunreinigungen des Paraldehyds mit kleinen Mengen von Aldehyd oder Wasser erniedrigen den Siedepunkt und Schmelzpunkt in auffälliger Weise. Durch Aldehydgehalt wird wesentlich

der Siedepunkt, durch Wassergehalt der Schmelzpunkt beeinträchtigt. Die Dampfdichte ist schon von Fehling und von Weidenbusch bestimmt, sie ist dreimal so grofs, wie die des gewöhnlichen Aldehyds und auch unsere im Hofmann'schen Apparat ausgeführten Bestimmungen ergaben dasselbe Resultat. In kaltem Wasser ist der Paraldehyd leichter löslich als in heifsem: 100 Vol. Wasser lösen bei 13° etwa 12 Vol. Paraldehyd, die Lösung trübt sich schon bei 30° und scheidet beim Erhitzen auf 100° etwa die Hälfte des gelösten Paraldehyds als oben aufschwimmende Oelschicht aus. Dafs eine solche wässerige Lösung eine eigenthümliche Säure enthalte, oder beim Stehen in der Luft eine solche bilde, wie dies Weidenbusch angiebt, haben wir nicht beobachten können.

Weidenbusch hat schon gefunden, dafs Paraldehyd mit wenig Schwefelsäure destillirt in gewöhnlichen Aldehyd verwandelt wird; zahlreiche Versuche, die zum Theil bereits oben bei den Chloraceten erwähnt worden sind, haben uns gezeigt, dafs dieses in der That der Fall ist, dafs aber auch andere Substanzen, wie Salzsäure, Chlorkohlenoxyd, Chlorzink u. s. w. dieselbe Rückbildung hervorbringen.

Auch die von Geuther*) gemachte Beobachtung, dafs Paraldehyd mit Phosphorpentachlorid Aethylidenchlorid erzeugt, können wir bestätigen. Wir haben weiter gefunden, dafs durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Paraldehyd dasselbe Aethylidenoxychlorid entsteht, welches Lieben durch Einleiten von Salzsäure in gewöhnlichen Aldehyd erhielt**).

II. *Metaldehyd.* — Diese Modification ist bislang nur durch Zufall von den oben erwähnten Chemikern erhalten worden; die Bedingungen ihrer Bildung sind nicht festgestellt,

*) Zeitschrift für Chemie 1865, 32.

**) Diese Annalen 106, 286.

eine eigentliche Darstellungsmethode ist nicht bekannt geworden. Unseren Versuchen zufolge ist die Entstehung des Metaldehyds aus Aldehyd ähnlich der des Paraldehyds an die Gegenwart gewisser Substanzen gebunden; aber während die Bildung des Paraldehyds bei mittlerer oder höherer Temperatur stattfindet, erfolgt die Bildung von Metaldehyd in der Regel nur bei niederer Temperatur.

Fügt man zu reinem Aldehyd kleine Mengen von Salzsäuregas, Chlorkohlenoxyd, schwefliger Säure oder verdünnter Schwefelsäure und kühlt dann sofort, am besten mit einer Kältemischung ab, so scheiden sich feine lange Nadeln von Metaldehyd ab, die bisweilen die ganze Flüssigkeit wie ein feines Netzwerk durchziehen. Stets wird nur ein kleiner Theil des Aldehyds in Metaldehyd verwandelt und die Menge des letzteren nimmt bei längerem Stehen nicht zu; sie kann sich vielmehr vermindern und der Metaldehyd kann ganz verschwinden, namentlich wenn ein energischer wirkendes Ferment in einigermafsen beträchtlicher Menge zugegen ist und wenn die Temperatur nicht niedrig genug gehalten wird. Neben Metaldehyd entsteht immer Paraldehyd in mehr oder minder grofser Menge.

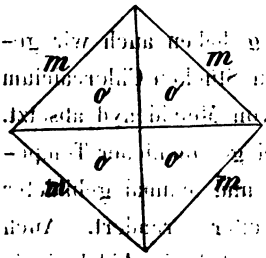
Aus diesen Thatsachen und dem was oben über den Paraldehyd mitgetheilt wurde, ergiebt sich mit Leichtigkeit ein rationelles Verfahren, um aus möglichst wenig Aldehyd viel Metaldehyd zu gewinnen. Man bringt zu reinem Aldehyd einige Blasen Salzsäure oder schweflige Säure und kühlt durch Eis oder besser durch ein Kältegemisch ab. Nach 1 bis 2 Stunden entfernt man den Metaldehyd durch Filtration, setzt dem Filtrat etwas Schwefelsäure zu und destillirt in einem mit langem aufsteigendem Rohr versehenen Destillirapparat, indem man den schon Ferment enthaltenden Aldehyd in einer durch ein Kältegemisch abgekühlten Vorlage auffängt. Im Destillate bilden sich wieder Krystalle von Metaldehyd, die

nach einiger Zeit abfiltrirt werden u. s. w. Bei sehr oft wiederholter Destillation ist es bisweilen zweckmäfsig, dem Destillat von Neuem etwas Ferment zuzusetzen oder dann und wann bis fast zur Trockne zu destilliren. Im letzteren Falle entsteht durch geringe Verkohlung des Rückstandes so viel schweflige Säure, als zur Umwandlung des Aldehyds erforderlich ist.

In Uebereinstimmung mit Fehling haben auch wir gefunden, dafs reiner Aldehyd mit einigen Stücken Chlorcalcium zusammengestellt auf diesem Krystalle von Metaldehyd absetzt. Dabei findet die Umwandlung selbst bei gewöhnlicher Temperatur statt; sie schreitet langsam fort und einmal gebildeter Metaldehyd wird anscheinend nicht weiter verändert. Auch Chlorzink in sehr geringer Menge veranlafst in Aldehyd die Entstehung von Metaldehyd. Spontane Bildung von Metaldehyd aus Aldehyd, welchem kein Ferment absichtlich zugesetzt worden war, hatten wir öfter zu beobachten Gelegenheit, besonders wenn wenig Aldehyd in verhältnifsmäfsig grofsen Gefäfsen längere Zeit stand. Da, wie wir oben angegeben, Essigsäure in keiner Weise verändernd auf Aldehyd wirkt, so mufs man entweder annehmen, es sei durch Zufall eine fermentartige Substanz hinzugetreten, oder man darf vielleicht die Annahme machen, bei langsamer Oxydation des Aldehyds werde Ozon gebildet und dieses veranlasse die erwähnte Umwandlung.

In Betreff der Eigenschaften des Metaldehyds haben wir den früheren Angaben nur wenig hinzuzufügen. Die meisten Bildungsweisen liefern denselben in Form feiner weifser Nadeln; nur bei Anwendung von Chlorcalcium erhält man kurze und verhältnifsmäfsig dicke durchsichtige Prismen. Nach einer gütigen Mittheilung des Herrn Professor vom Rath sind dieselben aber theils wegen ihrer geringen Gröfse, theils wegen

ihrer unvollkommenen Flächenbeschaffenheit zu genauen Messungen untauglich. Das Ergebniſs seiner Bestimmungen ist daher weder in Bezug auf die Winkel noch auf den Charakter des Systems als vollkommen sicher anzusehen, es muſs vielmehr nur als wahrscheinlich betrachtet werden. Die Krystalle gehören dem quadratischen Systeme an; sie sind Combinationen



eines stumpfen quadratischen Octaëders o, welches in den Endkanten 105°3′ mifst, mit dem quadratischen Prisma zweiter Stellung m; Kante o : m = 104°58½′. Andere Flächen als o und m sind an den Krystallen nicht zu bemerken. Die Messungen der verschiedenen Combinationskanten o : m haben zwar nicht ganz übereinstimmende Resultate ergeben, doch sind diese Abweichungen wohl die Folge unvollkommener Ausbildung und gehören die Krystalle trotz derselben dem quadratischen Systeme an.

Der Metaldehyd löst sich nicht in Wasser, auch von Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol wird er in der Kälte nur wenig, in der Hitze leichter, aber immer noch in verhältnifsmäfsig geringer Menge gelöst. Heifse gesättigte Lösungen erfüllen sich beim Erkalten mit einem Netzwerk weifser Nadeln, die bei sehr langsamem Abkühlen zuweilen die Länge von mehreren Zollen erreichen. Bei raschem Erhitzen sublimirt der Metaldehyd plötzlich in Form feiner, zu verworrenen Flocken vereinigter Nadeln. Bei 112 bis 115° findet diese Sublimation noch deutlich, wenn auch langsam statt; sie erfolgt sehr allmälig sogar schon bei 100°. Hierbei wird stets neben dem sublimirenden Metaldehyd gewöhnlicher Aldehyd erzeugt. Nimmt man das Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren vor, so wird begreiflicher Weise zuletzt nur gewöhnlicher

Aldehyd erhalten; bei 112 bis 115° ist diese Umwandlung in wenigen Stunden vollendet *).

Obgleich unter diesen Umständen eine Dampfdichtebestimmung kein Resultat erwarten liefs, haben wir doch einige Versuche mit dem Metaldehyd in der Barometerleere angestellt. Bei 60° (im Chloroformdampf) gab die Substanz überhaupt keinen Dampf, bei 100° wurde ein Theil des Metaldehyds in Aldehyd umgewandelt, während ein anderer Theil unverändert blieb und eine kleine Menge in langen, feinen Nadeln sublimirte. Bei Anwendung noch höherer Temperatur vermehrte sich die Menge des gewöhnlichen Aldehyds bedeutend, aber in keinem Falle wurde der Metaldehyd vollständig umgewandelt **).

Wird Metaldehyd mit wenig verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so destillirt reiner Aldehyd über. Läfst man etwas Salzsäuregas zu Metaldehyd treten, so verschwindet derselbe allmälig und es entsteht aldehydhaltiger Paraldehyd, der durch die Gegenwart der Salzsäure beim Destilliren das oben erwähnte Verhalten zeigt. Phosphorpentachlorid erzeugt mit Metaldehyd Aethylidenchlorid.

Da die Dampfdichte des Metaldehyds nicht bestimmt und die Moleculargröfse überhaupt aus keiner bis jetzt bekannten Thatsache hergeleitet werden kann, so läfst sich über seine Constitution nichts Bestimmtes sagen. Die Bildung von Aethylidenchlorid und die leichte Rückverwandlung in Aldehyd lassen es wahrscheinlich erscheinen, dafs mehrere Aldehydmole-

---

*) Geuther beobachtete die Umwandlung bei 180°. (Diese Annalen **106**, 252.)

**) Seit Anstellung dieser Versuche sind ganz ähnliche Beobachtungen von A. W. Hofmann mitgetheilt worden. (Ber. der deutsch. chem. Ges. 1870, 590.)

cule (vielleicht zwei) durch Sauerstoffbindung zu einem complicirteren Molecul verknüpft sind.

Dem Paraldehyd kommt ohne Zweifel die Molecularformel $C_6H_{12}O_3$ zu. Aus seinem Verhalten zu Phosphorsuperchlorid, zu Essigsäureanhydrid *), zu Salzsäure, zu Schwefelsäure und überhaupt zu all den fermentartigen Körpern, die ihn leicht in Aldehyd verwandeln, kann mit Sicherheit der Schluſs gezogen werden, daſs in ihm die Aldehydmolecule durch Sauerstoffbindung ringförmig verkettet sind, wie dieses von verschiedenen Chemikern schon seit längerer Zeit angenommen wird.

Die von Lieben **) ausgesprochene Ansicht, der Paraldehyd sei wohl eine dem Acetal entsprechende Verbindung, also ein Acetylāthyläther des Aethylidenglycols, wird durch die Thatsachen widerlegt. Ein so constituirter Körper müſste mit Essigsäureanhydrid neben dem von Geuther beobachteten Diacetat Essigsäureäthyläther, er müſste mit Phosphorsuperchlorid neben Aethylidenchlorid Aethylchlorid und Acetylchlorid geben.

---

*) Zeitschrift für Chemie 1865, 32.

**) Diese Annalen Suppl.-Bd. II, 114.

Die Oxydation der Ketone als Mittel zur Bestimmung der Constitution der fetten Säuren und der Alkohole;

von *A. Popoff.*

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn).

(Eingelaufen den 14. Februar 1872.)

Meine Untersuchungen über die Oxydation der Ketone und die Resultate, zu welchen Kolbe, Wurtz, Erlenmeyer, Wanklyn, Butlerow und ich selbst bei der Oxydation secundärer und tertiärer Alkohole gelangt waren, hatten mich zur Erkenntnifs einiger allgemeinen Gesetzmäfsigkeiten über die Oxydation der Ketone geführt, die ich schon vor längerer Zeit in einer russischen Abhandlung *) zusammengestellt habe. An einzelne dieser Gesetzmäfsigkeiten mufs ich zunächst erinnern. Wenn Ketone gewählt werden, bei welchen das eine der mit dem Carbonyl verbundenen Alkoholradicale (R der folgenden allgemeinen Formeln) Phenyl oder Methyl, oder in manchen Fällen auch Aethyl ist:

1. $-CH_2-(CH_2)_n-CO-R$
2. $\gtrless CH-(CH_2)_n-CO-R$
3. $\gtrless CH-CO-R$
4. $\gtrless C-CO-R,$

so bleibt bei der Oxydation das Carbonyl stets mit diesem Alkoholradical verbunden, während das andere Alkoholradical oxydirt wird. Ist dieses andere das Radical eines normalen Alkohols, so entsteht bei der Oxydation eine fette Säure; aus einem Isoalkoholradical wird eine Isosäure gebildet; ein secun-

*) Ueber die Oxydation der Ketone mit einem Carbonyl. Kasan 1869.

däres Alkoholradical erzeugt ein Aceton; ein tertiäres erleidet Spaltung.

Die Ketone können nun aus den Säuren dargestellt werden, entweder durch Destillation eines geeignet gewählten Salzgemenges, oder dadurch, dafs man das Säurechlorid mit der Zinkverbindung eines Alkoholradicals behandelt. Dabei liefert die Säure das für das Keton nöthige Carbonyl. Wird dieses Keton dann der Oxydation unterworfen, so bleibt das Carbonyl mit dem Alkoholradical R vereinigt und das aus der Säure herrührende Alkoholradical wird nach den Gesetzen der Oxydation der Ketone (resp. der Alkoholradicale) oxydirt. Die Darstellung und die Oxydation eines geeigneten Ketons giebt also ein Mittel an die Hand, von einer Säure zunächst den oxydirten Kohlenstoff abzuspalten und dann das mit ihm vereinigt gewesene Alkoholradical so zu oxydiren, dafs aus den entstehenden Producten seine Constitution erschlossen werden kann. So kann also durch die Oxydation eines Ketons die Constitution der Säure ermittelt werden, aus welcher es dargestellt worden ist; und da die Säuren durch Oxydation von Alkoholen gebildet werden können, so läfst sich in dieser Weise auch die Constitution der Alkohole feststellen.

Um die Anwendbarkeit dieser Methode durch den Versuch zu prüfen, habe ich zunächst das Phenylketon der aus Gährungsamylalkohol dargestellten Valeriansäure in Arbeit genommen. Der verwendete Amylalkohol kochte bei 130 bis 131°,5; er zeigte in einer 25 CM. langen Röhre das Drehungsvermögen: $\alpha = -2°,4$. Die daraus dargestellte Valeriansäure ging zum gröfsten Theil bei 174 bis 176° über; dieser Theil zeigte in einer 25 CM. langen Röhre das Drehungsvermögen: $\alpha = +4°,4$. Man sieht daraus, dafs die Versuche, über welche ich berichten will, mit einer Valeriansäure ausgeführt wurden, die zum gröfsten Theil aus der inactiven, zum geringeren Theil aus der activen Modification bestand. Auf die Reindar-

stellung der einen oder der anderen Modification der Valeriansäure habe ich bei diesen ersten Versuchen Verzicht leisten zu können geglaubt.

Zur Darstellung des Phenylketons habe ich das Kalksalz dieser Valeriansäure mit der äquivalenten Menge von benzoësaurem Kalk innig gemengt und in kleinen Mengen der Destillation unterworfen. Bei der Rectification des Productes ging der gröfste Theil bei 224 bis 228°, eine geringe Menge bei 228 bis 233° über. Der bei der weiteren Rectification bei 225 bis 226° überdestillirende Antheil gab bei der Analyse die folgenden Zahlen, welche sehr nahe mit der Zusammensetzung des Butylphenylketons übereinstimmen:

1. 0,1668 Grm. (Sdpt. 225 bis 226°) gaben 0,4978 Kohlensäure und 0,1254 Wasser.

Bei der Analyse eines bei 231°,5 bis 232° überdestillirten Antheils wurden folgende Zahlen erhalten:

2. 0,1635 Grm. (Sdpt. 231°,5 bis 232°) gaben 0,5091 Kohlensäure und 0,1173 Wasser.

Dies entspricht in Procenten:

	1.	2.
C	81,64	84,92
H	8,37	7,97.

Die Theorie verlangt für:

	Butylphenylketon $C_4H_9.CO.C_6H_5$	Benzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_5$
C	41,48	85,71
H	8,64	5,49.

Ich glaube daraus schliefsen zu dürfen, dafs der höher siedende Antheil des Productes eine unreine, wahrscheinlich Benzophenon enthaltende Substanz ist, während das bei 225 bis 226° Ueberdestillirte das gesuchte Butylphenylketon darstellt.

Ich will dabei bemerken, dafs sich für das Isobutylphenylketon der Siedepunkt mit einiger Wahrscheinlichkeit zu 225°,5 berechnet. Man hat nämlich:

Methylphenylketon : $CH_3 - CO - C_6H_5$. Sdpt. = 199°
Aethylphenylketon : $C_2H_5 - CO - C_6H_5$. Sdpt. = 210°;
also die Differenz = 11°. Daraus leitet sich ab :
Normalpropylphenylketon : $C_3H_7 - CO - C_6H_5$. Sdpt. = 221°
Normalbutylphenylketon : $C_4H_9 - CO - C_6H_5$. Sdpt. = 232°.

Für alle Verbindungen, welche andere als normale Radicale enthalten, liegen nun weiter die Siedepunkte gewöhnlich niedriger. So ist z. B. bei den fetten Ketonen mit normalen Radicalen die Differenz für CH_2 annähernd 20°; bei Ketonen mit Pseudoradicalen ist sie etwa gleich 10°. Nimmt man an, auch bei aromatischen Ketonen sei die Differenz für Pseudoradicale etwa halb so grofs als für normale Radicale, so müfste das Isobutylphenylketon bei etwa 225°,5 sieden.

In Betreff der Eigenschaften des bei 225 bis 226° siedenden Körpers, welcher nach der oben mitgetheilten Analyse die Zusammensetzung des Butylphenylketons zeigt, will ich Folgendes angeben. Die Substanz ist eine gelbliche Flüssigkeit, von aromatischem an das Aethylphenylketon erinnernden Geruch. Sie wird selbst in starker Kälte nicht fest, sondern nimmt nur die Consistenz von Glycerin an. Ihr spec. Gew. ist bei 17°,5 = 0,993. Sie reducirt beim Erhitzen Silber aus der ammoniakalischen Lösung des Nitrats. Mit Mononatriumsulfit und Monammoniumsulfit konnten keine krystallinischen Verbindungen erhalten werden; das Butylphenylketon scheint in dieser Hinsicht dem Methyl- und dem Aethylphenylketon ähnlich zu sein. Mit trockenem Ammoniak verbindet es sich zu kleinen Krystallen, die sich in Aether leicht lösen, aber bis jetzt nicht näher untersucht worden sind.

Mit dem bei 225 bis 226° siedenden Product wurden folgende Oxydationsversuche ausgeführt. Bei einem ersten Versuch wurden 6,1 Grm. des Ketons mit 30 Grm. Kaliumbichromat, 20 Grm. Schwefelsäure und 100 Grm. Wasser einige Zeit am Rückflufskühler im Sandbad erhitzt und vor beendigter

Oxydation mit Wasserdampf abdestillirt. Etwa ein Drittheil des Ketons war unverändert geblieben und wurde mit demselben Oxydationsgemisch weiter behandelt. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab; sie wurden abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt und das Destillat mit dem vorher erhaltenen vereinigt.

Kohlensäure trat bei der Oxydation nur in geringer Menge auf. Die erwähnten Krystalle konnten leicht als Benzoësäure erkannt werden. Sie wurden zur Reinigung von anhängendem Chromoxyd in Soda gelöst, aus der eingeengten Flüssigkeit mit Salzsäure ausgefällt und sublimirt. Die sublimirten Krystalle schmolzen bei 121°,5; sie lieferten ein in langen glänzenden Nadeln krystallisirendes Kalksalz.

Die überdestillirte Säure wurde mittelst Calciumcarbonat in das Kalksalz umgewandelt; dieses wurde durch schrittweises Eindampfen und Abkühlenlassen fractionirt auskrystallisirt. Die ersten Krystalle zeigten ganz das Aussehen des benzoësauren Kalkes; sie gaben mit Salzsäure Benzoësäure und lieferten bei doppelter Zersetzung mit Silbernitrat ein Silbersalz, in welchem 47,22 pC. Silber gefunden wurden.

0,5525 Grm. gaben 0,2514 Silber; benzoësaures Silber verlangt 47,16 pC.

Das in zweiter Linie auskrystallisirte Kalksalz bestand noch wesentlich aus benzoësaurem Kalk; bei seiner Zersetzung mit Salzsäure trat indessen ein Geruch auf, der an Essigsäure und Buttersäure erinnerte. Die dritte Krystallisation zeigte neben Krystallen von Calciumbenzoat feine durchsichtige Nadeln.

Sie gab bei einer Wasserbestimmung 17,84 pC. Krystallwasser (0,1220 Grm. verloren 0,0218). Die Kalksalze der Benzoësäure und Isobuttersäure enthalten:

$(C_6H_5.CO_2)_2Ca + 3H_2O$ . . . 16,07 pC.

$(C_3H_7.CO_2)_2Ca + 5H_2O$ . . . 29,60 pC.

Eine weitere vierte Krystallisation bestand fast ausschliefslich aus den feinen, durchsichtigen, leicht verwitterbaren Nadeln.

0,1684 Grm. dieser Krystalle verloren bei 100° 0,0388 Wasser, entsprechend 23,74 pC.

Die concentrirte Lösung dieses Kalksalzes blieb beim Erhitzen völlig klar, während eine Lösung des Kalksalzes der Normalbuttersäure bekanntlich beim Erwärmen glänzende Blättchen abscheidet. Der normalbuttersaure Kalk enthält aufserdem nur 1 Mol. Krystallwasser. Ein Theil dieses Kalksalzes wurde in das Silbersalz umgewandelt. Dieses krystallisirte aus der heifsen Lösung in dünnen, rechtwinkeligen, glänzenden Blättchen; eine Form, die für das isobuttersaure Silber charakteristisch ist *) und die sich wesentlich von den büschelförmig oder blumenkohlartig vereinigten kurzen säulenartigen Blättchen des normalbuttersauren Silbers **) unterscheidet.

0,0770 Grm. dieses Silbersalzes gaben 0,0429 Ag; dieſs entspricht 55,71 pC., während die Formel $C_4H_7AgO_2$ 55,38 pC. Silber verlangt.

Die jetzt noch übrig bleibende Kalksalzmutterlauge gab nur noch wenige Nadeln, sie wurde daher auf Silbersalz verarbeitet.

Von den beiden Silberniederschlägen gab der erste 60,48 pC. Silber (0,2452 Grm. gaben 0,1483); aus dem zweiten wurden 60,75 pC. Silber erhalten (0,2064 Grm. gaben 0,1254 Silber).

Schon diese Resultate müssen zu der Ansicht führen, dafs bei der Oxydation des angewandten Ketons neben Benzoësäure Isobuttersäure und Essigsäure gebildet werden. Die folgenden Versuche stellen diese Resultate aufser Zweifel.

Zu einem zweiten Oxydationsversuch wurden 7 Grm. des Ketons verwendet. Auf Benzoësäure wurde jetzt nicht mehr besonders geprüft und es wurde ein Verfahren eingeschlagen, von welchem ein möglichst sicherer Nachweis und resp. eine

*) Markownikoff, diese Annalen **138**, 370.

) Linnemann, diese Annalen **160, 195.

Trennung der Isobuttersäure und der Essigsäure erwartet werden durfte. Liebig's Methode des fractionirten Neutralisirens und Destillirens schien dazu geeignet. Zum Neutralisiren wurde Kalkwasser verwandt. Alle Kalksalze, welche bei Zusatz von Salzsäure viel Benzoësäure ausschieden, wurden nicht weiter verarbeitet. Aus einem späteren, in Wasser sehr löslichen Kalksalz wurde ein Silbersalz dargestellt.

0,2245 Grm. dieses Salzes gaben 0,1418 Silber.

Dies entspricht 63,07 pC. Der Silbergehalt nähert sich also beträchtlich dem des essigsauren Silbers, welches 64,67 pC. Silber enthält.

Das jetzt folgende Kalksalz erstarrte beim Erkalten der heifsen concentrirten Lösung zu einem Brei feiner durchsichtiger Nadeln; aus einer verdünnteren Lösung wurden beim Abkühlen prismatische, durchsichtige, sehr leicht verwitterbare Nadeln erhalten.

Ein aus diesem Kalksalz dargestelltes Silbersalz gab 56,73 pC. Silber (0,1558 Grm. gaben 0,0884 Silber).

Das nächst folgende Kalksalz sah dem vorigen sehr ähnlich. Das daraus bereitete Silbersalz krystallisirte aus der heifsen Lösung in dünnen rechtwinkeligen Blättchen. Es gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3134 Grm. im Schiffchen mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt gaben 0,2822 Kohlensäure, 0,0931 Wasser und 0,1741 Silber.

	Theorie	Versuch
C_4	24,61	24,55
H_7	3,58	3,29
Ag	55,38	55,55
O_2	—	—

Da der Krystallwassergehalt des isobuttersauren Kalks für besonders charakteristisch gehalten werden mufs, so habe ich aus allen Silbersalzen, die das Ansehen und annähernd die Zusammensetzung des buttersauren Silbers besafsen, durch Zersetzung mit Salzsäure und Destillation die Säure wieder abgeschieden und diese mittelst Calciumcarbonat in das Kalk-

salz umgewandelt. Ich erhielt bei langsamem Abkühlen durchsichtige, prismatische, nadelartige Krystalle, die rasch zwischen Fliefspapier getrocknet wurden.

0,4206 Grm. verloren beim Trocknen im Wasserbade 0,1231 Wasser. Es entspricht dies 29,28 pC., während der isobuttersaure Kalk $(C_4H_7.CO_2)_2Ca + 5H_2O$ 29,60 pC. Wasser enthält*). 0,3996 Grm. eines aus diesem Kalksalz dargestellten Silbersalzes gaben 0,2214 Silber, entsprechend 55,40 pC.; die Theorie erfordert für $C_4H_7AgO_2$ 55,38 pC.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich mit Sicherheit, dafs bei der Oxydation des verarbeiteten Ketons neben Benzoësäure Isobuttersäure und etwas Essigsäure gebildet worden war.

Diese Resultate führen nun zu folgenden Schlüssen. Die Bildung der Benzoësäure beweist, dafs auch das Butylphenylketon so oxydirt wird, dafs das Carbonyl mit dem Phenyl vereinigt bleibt. Aus der Bildung der Isobuttersäure folgt dann weiter, dafs das angewandte Keton Isobutyl enthielt:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH - CH_2 - CO - C_6H_5$$

Dadurch ist aber auch bewiesen, dafs in der Valeriansäure und in dem Amylalkohol, die zu seiner Darstellung gedient hatten, Isobutyl enthalten war. Wenn man nun weiter berücksichtigt, dafs die verarbeitete Valeriansäure zum bei weitem gröfsten Theil aus der inactiven Modification bestand, so wird man zu dem Schlufs geführt, dafs die inactive Valeriansäure und der inactive Amylalkohol Isobutyl enthalten. Dieses Resultat ist nun freilich nicht vollständig neu, insofern schon aus früheren Versuchen die Ansicht hergeleitet worden ist, der Gährungsamylalkohol und die daraus entstehende Valeriansäure seien:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH - CH_2 - CH_2.OH \quad \text{und} \quad \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH - CH_2 - CO_2H.$$

*) Markownikoff, diese Annalen **138**, 370.

So hat Erlenmeyer *) gefunden, dafs die aus Isobutylcyanid entstehende Valeriansäure identisch ist mit der Valeriansäure aus Gährungsamylalkohol. Frankland und Duppa **) fanden, dafs die Isopropylessigsäure in allen Eigenschaften, ausgenommen die Wirkung auf das polarisirte Licht, mit der Säure aus Gährungsamylalkohol übereinstimmt. Butlerow ***) erhielt durch Electrolyse der aus gewöhnlichem Amylalkohol dargestellten Valeriansäure Isobutylen

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH=CH_2.$$

Endlich hat Wurtz aus Amylalkohol Amylen dargestellt. Bei Bildung derartiger Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} lösen sich aber offenbar die in Form von Wasser austretenden Bestandtheile H und OH von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen los und das Amylen ist also $C_3H_7 - CH = CH_2$. Wird dieses Amylen mit Jodwasserstoff in Verbindung gebracht, so tritt das Jod an das weniger hydrogenisirte der zwei dichter gebundenen Kohlenstoffatome, und aus dem so erzeugten Jodid $C_3H_7 - CHJ - CH_3$ kann dann das mit dem Amylalkohol $C_3H_7 - CH_2 - CH_2(OH)$ isomere Amylenhydrat $C_3H_7 - CH(OH) - CH_3$ dargestellt werden. Das Amylen aber und auch das Amylenhydrat liefern bei der Oxydation neben Essigsäure und Kohlensäure gewöhnliches Aceton (Dimethylketon). Dies beweist, dafs in beiden, also auch in dem ursprünglich angewandten Amylalkohol, Isopropyl

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH -$$

enthalten ist; denn nur aus Isopropyl kann in diesem Fall Dimethylketon gebildet werden.

Die von mir ausgeführten Versuche fügen den seitherigen Beweismitteln ein weiteres hinzu und sie zeigen jedenfalls die

*) Zeitschr. f. Chemie 1867, 117; diese Ann. Suppl.-Bd. **5**, 338.

) Diese Annalen **145, 78.

***) Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. **2**, 95.

Anwendbarkeit der Methode der Oxydation der Ketone zur Ermittelung der Constitution der Säuren und der Alkohole.

Ob die Essigsäure, deren Bildung ich beobachtet habe, ihre Entstehung einer secundären und unregelmäfsig verlaufenden Oxydation desselben Ketons verdankt, ob sie aus Verunreinigungen entstand, welche veranlafst durch die Darstellung dem Keton beigemengt waren; oder ob sie das normale Oxydationsproduct desjenigen Ketons ist, welches aus activer Valeriansäure (die in der verarbeiteten Säure in zurücktretender Menge enthalten war) gebildet wird, wage ich vorläufig nicht zu entscheiden. Sollte die active Valeriansäure Methyläthylessigsäure sein,

$$CH_3 - CH_2 \rangle CH - CO_2H$$

so würde sich das Auftreten von Essigsäure bei der Oxydation des aus ihr entstehenden Phenylketons leicht erklären.

Um diese Fragen endgültig zu entscheiden will ich jetzt inactive Valeriansäure in völlig reinem Zustande, und andererseits möglichst active Valeriansäure darstellen. Ich werde aus beiden Säuren statt der Phenylketone die Äthylketone bereiten, bei deren Oxydation ebenfalls aus dem zugefügten Alkoholradical keine Essigsäure entstehen kann, deren Bildung die Interpretation der Resultate stören würde. Ich will endlich zur Darstellung der Ketone den synthetischen Weg einschlagen, um mit gröfserer Sicherheit völlig reine Präparate gewinnen zu können.

Zur Geschichte der Entdeckung des Chloroforms.

Es ist vielleicht nützlich, darauf aufmerksam zu machen, dafs die Pariser Annales de chimie et de physique in Folge der politischen Zustände in den Jahren 1870 bis 1871 sehr verspätet erscheinen, so zwar, dafs das Doppelheft September und October 1871 dieser Zeitschrift uns in München erst Mitte Februar 1872 zugekommen ist.

Es ist leicht einzusehen, dafs von zwei Arbeiten über denselben Gegenstand von einem französischen und einem deutschen Chemiker, welche gleichzeitig die eine in dem Pariser Journal, die andere in diesen Annalen gedruckt werden, die erstere z. B. in dem Novemberheft 1871 der Annales de chimie et de physique, die andere im Märzheft 1872 dieser Annalen erscheinen kann, und dafs nach Jahr und Tag der Verfasser eines Handbuches der Arbeit des französischen Chemikers eine Priorität von drei Monaten zuschreiben wird, ohne dafs letzterer die Absicht gehabt hätte, sich eine Priorität anzueignen, die ihm nicht gebührt.

Die Geschichte der Entdeckung des Chloroforms bietet ein nahe liegendes Beispiel von dem Einflusse einer solchen Verschiebung der Daten der Veröffentlichung.

Bei der Beschreibung des Chloroforms sagt L. Gmelin (Handbuch, 1848, 4, 275): „Von Soubeiran 1831 als Ether bichlorique, von Liebig 1832 als Chlorkohlenstoff beschrieben.“

In der That ist die Arbeit Soubeiran's über Ether bichlorique im Octoberhefte der Ann. chim. phys. 1831, die

meinige über Chloral im Februarheft dieser Annalen 1832 (I, 182), abgedruckt und es scheint hiernach unzweifelhaft zu sein, dafs die erstere vier Monate vor der meinigen vollendet gewesen ist.

Allein im Jahr 1831 waren in Frankreich in Folge der Julirevolution ähnliche politische Zustände eingetreten, wie in den Jahren 1870 bis 1871, die sich in Beziehung auf das Erscheinen der Ann. chim. phys. in Paris in ganz gleicher Weise geltend machten. In der Nachschrift zu meiner in dem Februarhefte 1832 der Annalen der Physik von Poggendorff abgedruckten Abhandlung über Chloral sagte ich: „In dem Augenblicke, als ich im Begriff stand, obige Abhandlung an Prof. Poggendorff einzusenden, erhielt ich das Octoberheft 1831 der Ann. chim. phys. Dasselbe enthält zwei Abhandlungen, die eine von Soubeiran, die andere von Dumas, welche mit meiner Arbeit in sehr naher Beziehung stehen. — In Beziehung aber auf den Körper, den ich als einen neuen Chlorkohlenstoff beschrieben habe, wird man in seiner Darstellungsart durch chlorigsauren Kalk eine grofse Aehnlichkeit mit der Methode finden, welche Soubeiran für seinen Doppelt-Chlorkohlenwasserstoff (Éther bichlorique) angegeben hat. Herr Dumas wird mir aber mit Vergnügen bezeugen, dafs ich ihm die Entdeckung dieses Körpers sechs Wochen früher, ehe Herr Soubeiran seine Abhandlung bekannt machte, mitgetheilt habe."

Die richtigen Daten dieser Entdeckung lassen sich zufällig mit Leichtigkeit durch die Veröffentlichung der Arbeiten Soubeiran's über die chlorigsauren Salze in dem Journal de pharmacie, dessen Mitredacteur Soubeiran gewesen ist, wiederherstellen.

In dem Journal de pharmacie ist die Abhandlung Sou-

beiran's nicht im Octoberheft, wie in den Ann. chim. phys., sondern im Januarhefte 1832 abgedruckt, und es läfst sich aus den Protokollen der Sitzungen der Société de pharmacie erweisen, dafs Soubeiran im November 1831 von dem Éther bichlorique noch keine Kenntnifs hatte.

In dem Protokoll der Sitzung der Société de pharmacie vom 9. November 1831 heifst es, dafs Soubeiran einige detaillirte Angaben über die niederen Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff mitgetheilt habe (ausführlich abgedruckt in dem Decemberhefte des Journal de pharmacie 1831), aber von der Entdeckung des Éther bichlorique ist in seinen Mittheilungen, wie gesagt, nicht die Rede. In Soubeiran's Gegenwart bemerkte Serullas in der nämlichen Sitzung, dafs er die Bildung der Essigsäure aus Alkohol durch die Einwirkung des Chlors wiederholt bestätigt gefunden habe (es werde keine Ameisensäure hierbei gebildet), ohne dafs Soubeiran sich zu einem Widerspruch veranlafst fand.

Soubeiran beginnt aber seine Abhandlung über den Éther bichlorique im Journal de pharmacie (Januar 1832) mit der Beschreibung der Wirkung des Chlors auf den Alkohol; er sagt, „dafs sich hierbei Salzsäure, ein wenig Kohlensäure, eine kleine Menge einer an Kohlenstoff reichen Materie und eine besondere ätherische Flüssigkeit bilde, welche nach Despretz aus 1 Atom Chlor und 2 Atomen Kohlenwasserstoff bestehe."

Es ist wohl klar, wenn Soubeiran schon vor der erwähnten Novembersitzung 1831 diese Versuche gemacht hätte, so würde er die von Serullas behauptete Bildung der Essigsäure durch die Wirkung des Chlors auf Alkohol schwerlich ohne Berichtigung gelassen haben, da er selbst diese Bildung nicht wahrgenommen hatte.

Ich hatte aber bereits im Novemberheft 1831 der Annalen von Poggendorff (23, 444) in einer Note, welche L. Gmelin entgangen war, das Resultat meiner Arbeit über die Zersetzung des Alkohols durch Chlor mitgetheilt und unter Anderem gesagt:

„5) Durch wässerige Alkalien wird das Chloral in einen neuen Chlorkohlenstoff und in Ameisensäure verwandelt.

„6) Der neue Chlorkohlenstoff kann auch leicht durch Destillation von Weingeist mit überschüssigem chlorigsaurem Kalk erhalten werden.

„Auch wird er durch Destillation von chlorigsaurem Kalk mit Brenzessiggeist gebildet."

Es ist hieraus wohl offenbar, dafs meine Arbeit über Chloral bereits im November 1831 vollendet gewesen ist; aber sie umfafste die Untersuchung der Einwirkung des Chlors auf noch mehrere andere Körper, so dafs dadurch ihre Veröffentlichung verzögert wurde.

J. v. L.

Amide und Anilide der Bernsteinsäure, deren Eigenschaften und gegenseitige Beziehungen;

von *N. Menschutkin.*

(Der russischen chemischen Gesellschaft am 13/25. Mai und 4/16. November 1871 vorgelegt.)

(Eingelaufen am 14. Februar 1872.)

Die Amide der mehrbasischen Säuren, obgleich längst bekannt, sind sehr oberflächlich untersucht; ihre Eigenschaften, sowie ihre Beziehungen zu einander sind nicht festgestellt. Meine letzte Arbeit „zur Kenntnifs der Harnstoffverbindungen" *), in welcher ich die Metamorphosen der Körper der sogenannten Harnsäuregruppe durch die Eigenschaften der Säureamide erklären wollte, hat mich zum Studium dieser Frage geführt. Es wurden zu diesem Zweck die Amide der Bernsteinsäure gewählt, da ihre Formeln durch die Arbeiten von d'Arcet, Fehling, Gerhardt, Laurent und Teuchert **) festgestellt sind. Zunächst wollte ich blofs die Eigenschaften des Succinimids und des Succinanils näher erforschen, es traten aber Erscheinungen auf, die die anderen Amide der Bernsteinsäure in den Kreis der Untersuchung mitaufzunehmen erforderten, in dem Mafse, als es zur Aufklärung der aufgetauchten Fragen nothwendig erschien.

---

*) Diese Annalen **152**, 83.

) Im Nachfolgenden werde ich folgende Arbeiten citiren: F. d'Arcet, Ann. chim. phys. **58 (1835), 294; Fehling, diese Annalen **49**, 198; Laurent und Gerhardt, Succinimid und anderes, Compt. rend. des trav. de chimie 1849, 108; Laurent und Gerhardt, Anilide der Bernsteinsäure, Ann. chim. phys. [3] **25**, 179; Teuchert, diese Annalen **134**, 136.

Wie gesagt wurde die Untersuchung hauptsächlich am Succinimid und Succinanil vorgenommen; ich beginne mit deren Beschreibung.

Das Succinimid war wie gewöhnlich durch Destillation des bernsteinsauren Ammoniaks gewonnen. Die Ausbeute ist befriedigend, wenn die Destillation möglichst rasch geführt wird, sonst wird viel Substanz verkohlt. 100 Grm. Bernsteinsäure (als Ammoniaksalz verwandt) gaben im Durchschnitt 65 Grm. reines Succinimid. Zu den von Fehling, Laurent und Gerhardt beschriebenen Eigenschaften des Succinimids habe ich blofs die Siedetemperatur hinzuzufügen. Das Succinimid destillirt bei 287 bis 288° (der Siedepunkt ist sehr fest) unter Zurücklassen von sehr wenig Kohle*).

Das Succinanil (Phenylsuccinimid) war von Laurent und Gerhardt entdeckt, doch ihr Verfahren (in der nächstfolgenden Notiz über Succinanilid erwähnt) giebt eine äufserst schlechte Ausbeute. Ich empfehle folgendes Verfahren. Man erwärmt Bernsteinsäure mit Anilin (1 Mol. Säure auf etwas mehr als 1 Mol. Anilin) in einer Retorte; zunächst erfolgt Lösung, dann, indem die Temperatur sich erhöht, wird Wasser ausgeschieden, wobei die Flüssigkeit in stofsweises Sieden kommt. Es wird weiter erwärmt; wenn das Sieden nachgelassen hat wird die Vorlage gewechselt und mittelst zweier Lampen (mit der einen wird der ganze Bauch der Retorte erwärmt) rasch destillirt, wobei kaum etwas in der Retorte

*) Beim Reinigen einer gröfseren Partie von Succinimid, durch Auskrystallisiren aus Alkohol, hat H. D. Muretow in den Mutterlaugen eine unbekannte Verbindung bemerkt. Es war deren sehr wenig, ungefähr 1 Grm. Es ist diefs eine stickstoffhaltige Substanz, welche sich durch gröfsere Löslichkeit in Alkohol und geringere in Wasser vom Succinimid unterscheidet. Aus Wasser krystallisirt sie beim *Erkalten* der Lösung in Nadeln. Bei 255° wird sie verkohlt, ohne vorher zu schmelzen. Ihre Formel ist einstweilen noch nicht festgestellt.

bleibt. Die Ausbeute ist fast gleich der theoretischen, z. B. 45 Grm. Bernsteinsäure und 40 Grm. Anilin gaben 65 Grm. Succinanil (statt 66,7 Grm.). Das erstarrte destillirte Succinanil, schwach gelblich gefärbt, wird durch Krystallisiren aus Wasser oder Alkohol gereinigt *). — Das Succinanil ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem schwer löslich; besser löst es sich in kochendem Alkohol. Aus Wasser krystallisirt es in Nadeln, manchmal in langen dünnen (vierkantigen ?), stark lichtbrechenden Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 156° (Laurent und Gerhardt 155°). Es destillirt vollkommen unzersetzt. Beim Versuch, den Siedepunkt zu bestimmen, stieg das Thermometer rasch auf 360°, wobei noch kein Sieden eingetreten war. Vermuthlich liegt der Siedepunkt bei etwa 400°. Die Stabilität des Succinanils bei so hoher Temperatur ist bemerkenswerth.

Als ich die Untersuchung des Succinimids begann, fand ich sehr wenige Facta vor, aus denen aber viele, meistens voreilige Schlüsse gezogen wurden. Man stellte sich den Ammoniakwasserstoff des Succinimids mehr saurer Natur als den Wasserstoff anderer Säureamide vor, was durch die Influenz der zwei Gruppen CO auf die Imidogruppe NH erklärt wurde und als charakteristisch für das Succinimid galt. Eine andere, zur Charakterisirung des Imids geeignete Reaction schien der Uebergang des Succinimids in die Succinaminsäure zu sein. Das Studium dieser Reactionen zeigt die Unrichtigkeit der Vorstellung über die mehr saure Natur des Wasserstoffs im Succinimid im Vergleich mit anderen Amiden, sowie die Unzulänglichkeit der zweiten der angeführten Reactionen

*) Das aus Wasser krystallisirte Succinanil ist immer etwas gelblich gefärbt; vollkommen weifs erhält man es durch Lösen in englischer Schwefelsäure, Fällen mit Wasser und Krystallisiren aus Alkohol.

(den Uebergang des Imids in die Aminsäure) zur Charakteristik der Imide, da dieselbe Reaction auch die Amide, z. B. Succinamid, zeigen. Es war somit geboten, den Uebergang der Imide nicht nur in die Aminsäure, sondern auch in die Amide zu verfolgen. Eine solche Reaction ist aufgefunden, und, meiner Ansicht nach, der Typus des Säureimids festgestellt. — Im Obigen habe ich den Weg angedeutet, welchen ich bei der Untersuchung des Succinimids verfolgt habe, in derselben Reihenfolge werde ich nun die Beschreibung der Arbeit geben.

I. *Metallderivate des Succinimids und der Succinamide.*

1) *Succinimidderivate.* — Der Ammoniakwasserstoff des Succinimids ist nur durch Silber und Quecksilber vertretbar, was hauptsächlich bei der Einwirkung der Oxyde dieser Metalle erfolgt. Kupferoxyd, sowie Zinkoxyd, sind ohne Einwirkung. Bleioxyd, Baryumoxyd, Calciumoxyd führen das Succinimid in das entsprechende Salz der Succinaminsäure über.

Silberverbindungen. — Wie bekannt, existiren deren zwei, die wasserfreie und wasserhaltige.

Argentsuccinimid, $C_4H_4O_2.AgN$, von Gerhardt entdeckt, sich ausschliefslich bei der Reaction zwischen Succinimid und salpetersaurem Silber in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Ammoniak bildend. Krystallisirt in verfilzten Nadeln, zersetzt sich beim Erwärmen unter Verpuffung. Diese Angaben von Gerhardt fand ich bestätigt, bemerke nur, dafs die Verbindung beim Trocknen bei 100° immer einen Gewichtsverlust erleidet (bei einem Versuch sogar bis 2,5 pC.).

Wasserhaltiges Argentsuccinimid, $2(C_4H_4O_2.AgN) + H_2O$, von Gerhardt und Laurent als succinaminsaures Silber angesehen; die richtige Formel ist von Teuchert gegeben. Diese Verbindung entsteht unter verschiedenen Bedingungen :

1) beim Lösen des wasserfreien Argentsuccinimids in kochendem Wasser bei Gegenwart von Ammoniak; 2) bei Einwirkung von Silberoxyd auf Succinimid, nach Bunge*) ist diefs die beste Darstellungsweise. Silberoxyd löst sich rasch in einer erwärmten wässerigen Lösung von Succinimid, worauf sich bald ein schweres krystallinisches Pulver ausscheidet. Nachdem man genügend Silberoxyd zugegeben hat, wird erwärmt und das abgeschiedene Pulver aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Das wasserhaltige Argentsuccinimid krystallisirt in etwas violetten, schönen, prismatischen Krystallen (die krystallinische Form ist von Gerhardt und Laurent, sowie von Teuchert beschrieben). 3) Dieselbe Verbindung wird ferner bei der Reaction von Barytwasser auf eine wässerige Lösung von Succinimid und salpetersaurem Silber gebildet. Das Barytwasser wird tropfenweise unter Umschwenken zugegeben, wobei das sich zunächst ausscheidende Silberoxyd momentan gelöst wird; aus der Flüssigkeit krystallisiren bald schöne, vollkommen weifse Nadeln der Silberverbindung. Mit Wasser gewaschen ist sie vollkommen rein. Diese Methode, als Darstellungsweise unvortheilhaft, ist in der Beziehung interessant, indem sie zeigt, dafs dabei Wasseraddition zum Argentsuccinimid bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet. — Was die Eigenschaften des wasserhaltigen Argentsuccinimids anbetrifft, verweise ich auf die Untersuchungen Laurent's und Gerhardt's, und hauptsächlich Teuchert's, bemerke nur, dafs das Wasser aus dieser Verbindung nicht über Schwefelsäure, sondern bei 100° ausgetrieben wird. Es zersetzt sich beim Erwärmen ohne Verpuffung.

1. 0,385 Grm. (mit Barytwasser bereitet) gaben 0,0175 H_2O; 0,3675 Grm. der wasserfreien Verbindung gaben 0,192 Silber.

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. 2, 117.

2. 0,4895 Grm. (aus Silberoxyd) gaben 0,0215 H_2O; 0,468 Grm. der wasserfreien Verbindung gaben 0,246 Silber.

	Berechnet		Gefunden 1.	2.
$C_4H_4O_2N$	98	47,58	—	—
Ag	108	52,42	52,24	52,56
	206	100,00		
$2(C_4H_4O_2AgN)$	412	95,82	—	—
H_2O	18	4,18	4,54	4,39
	430	100,00.		

Es war oben bemerkt worden, dafs Laurent und Gerhardt diese Verbindung als succinaminsaures Silber ansahen (wofür die Zusammensetzung der Verbindung nicht pafst); die Auffassung als wasserhaltiges Argentsuccinimid scheint auch nicht alle Zersetzungen dieser Verbindung zu erklären. So wird bei Einwirkung von Jodäthyl (die Reaction geht beim Siedepunkte des Jodäthyls vor sich), wobei sich Jodsilber ausscheidet, nicht Aethylsuccinimid, sondern Succinimid gebildet, was nach Abdestilliren des überschüssigen Jodäthyls durch Alkohol ausgezogen wird. Da durch den Versuch festgestellt wurde, dafs bei der Reaction keine Gase gebildet werden, somit die Bildung des Succinimids nicht auf eine Zersetzung des Jodäthyls zurückgeführt werden kann, mufs man annehmen, dafs das sogenannte Krystallwasser des Succinimids die Reaction bedingt, was dem Begriff des Krystallwassers zu widersprechen scheint.

$(C_4H_4O_2.AgN)_2.H_2O + 2C_2H_5J = 2C_4H_4O_2.NH + (C_2H_5)_2O + 2AgJ.$

Die Reaction ist nicht glatt (es bilden sich schmierige Producte, die bei der Destillation auch Succinimid liefern), ich vermochte nicht, beim Ueberschufs von Jodäthyl den Aether nachzuweisen *).

*) Bunge (a. a. O.) hat eine ähnliche Reaction beschrieben: aus Jodsuccinimid, $C_4H_4O_2.JN$, und salpetrigsaurem Silber in Aceton

Quecksilberverbindungen. Mercursuccinimid, $(C_4H_4O_2N)_2Hg$. — Quecksilberoxyd giebt beim Einwirken auf Succinimid blofs diese Verbindung. Eine concentrirte warme wässerige Lösung von Succinimid löst Quecksilberoxyd rasch; beim Erkalten erhält man Krystalle von Mercursuccinimid. Sie werden abfiltrirt (man kann sie nicht mit Wasser auswaschen, da sie auf dem Filter gelöst werden) und noch einmal aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung ist wasserfrei.

1. 0,441 Grm. (aus Wasser krystallisirt) gaben 0,2565 HgS.
2. 0,2395 Grm. (aus Alkohol krystallisirt) gaben 0,1405 HgS.

	Berechnet		Gefunden 1.	Gefunden 2.
$2(C_4H_4O_2N)$	196	49,50	—	—
Hg	200	50,50	50,14	50,57
	396	100,00.		

Das Mercursuccinimid ist aufserordentlich leicht in Wasser löslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Beim Krystallisiren aus Wasser erhält man es in atlasglänzenden langen Nadeln, aus Alkohol in kleinen nadelförmigen Krystallen. Seiner leichten Löslichkeit in Wasser wegen wollte ich an dieser Verbindung die Fähigkeit der Metallderivate der Säureamide zur doppelten Zersetzung prüfen, was zur Feststellung des Charakters der Metallderivate dienen konnte. Die Zersetzung mit salpetersaurem Silber, welche das schwerlösliche Argentsuccinimid geben sollte, gelang nicht, vielleicht geht sie, wenn

(also bei Ausschluſs von Wasser) war Succinimid entstanden und Jodsilber ausgeschieden. Bunge erklärt diefs, indem er eine Zersetzung des Acetons annimmt; möglich ist, daſs das Jodsuccinimid, aus wasserhaltigem Argentsuccinimid dargestellt, der letzten Verbindung analoge Zusammensetzung hat, nämlich $(C_4H_4O_2.JN)_2.H_2O$, und die Entstehung des Succinimids durch die Einwirkung des Wassermoleculs erklärt. Ich habe das Jodsuccinimid nicht dargestellt, bemerke aber, daſs die Analyse (eine Jodbestimmung) von Bunge mit der von ihm vorgeschlagenen Formel stimmt.

man Silbersalze der organischen Säuren anwendet, was noch nicht versucht wurde.

Mercursuccinimid und Quecksilberchlorid, $(C_4H_4O_2N)_2Hg \cdot HgCl_2$, vereinigen sich zu vorstehender Verbindung. Wird zu einer starken wässerigen Lösung von Mercursuccinimid eine gesättigte Lösung von Quecksilberchlorid zugegeben, so sieht man fast augenblicklich Krystallflitter sich abscheiden, deren Quantität rasch wächst. Unter dem Mikroscop sind es regelmäfsige rhombische Tafeln; in derselben Form krystallisirt die Verbindung beim Verdunsten einer wässerigen Lösung. Die Krystalle sind wasserfrei.

0,2475 Grm. gaben 0,1715 HgS.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_4H_4O_2NCl)$	267	40,03	—
$2Hg$	400	59,97	59,73
	667	100,00.	

Chlor war qualitativ nachgewiesen. In Wasser ist die Verbindung leicht löslich, doch viel schwerer als Mercursuccinimid. So viel mir bekannt ist diese Verbindung die erste Doppelverbindung eines Metallderivats der Amide.

Betrachtet man die Einwirkung der Metalloxyde auf Succinimid, so sieht man in dieser Beziehung die vollkommene Analogie zwischen dem Succinimid und den anderen Säureamiden. Zunächst soll bemerkt werden, dafs die Substitution des Metallwasserstoffs nur durch Silber und Quecksilber bewirkt wird, also durch Metalle, die überhaupt den Ammoniakwasserstoff der Amide substituiren, und was am Succinamid und Monophenylsuccinamid (dieses neue Phenylderivat des Succinamids wird weiter unten beschrieben) im Nachfolgenden dargethan werden soll. Wahr ist es, dafs Silberoxyd sowie Quecksilberoxyd vom Succinimid rasch gelöst werden, was, meines Erachtens, blofs von der leichten Löslichkeit des Succinimids, sowie dessen Metallverbindungen in Wasser ab-

hängig ist *): Die Vorstellung von der mehr sauren Natur des Ammoniakwasserstoffs des Succinimids, im Vergleich mit dem Wasserstoff anderer Säureamide, mufs, als den Thatsachen nicht entsprechend, bei Seite gelassen werden.

Ich gehe zu den Metallderivaten des Succinamids und Monophenylsuccinamids über. Diese Amide waren nur hinsichtlich der Einwirkung des Quecksilberoxyds studirt.

2) *Mercursuccinamid.* — Beim Kochen einer wässerigen Lösung von Succinamid mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd während einiger Minuten, wird viel von letzterem gelöst. Die abfiltrirte Lösung scheidet beim Erkalten einen feinen (wie es scheint krystallinischen) weifsen Niederschlag ab, welcher abfiltrirt wird, noch ehe die Lösung vollkommen erkaltet ist. Zur Reinigung mufs die Verbindung einige Male mit Wasser ausgekocht werden, worin die Verbindung, einmal ausgeschieden, fast vollständig unlöslich wird. Die Verbindung enthält Wasser, welches bei 100° entweicht. Es folgen zwei Analysen der Substanz von verschiedenen Darstellungen.

1. 0,593 Grm. gaben 0,019 H_2O; 0,556 Grm. wasserfreier Substanz gaben 0,386 HgS.

2. 0,412 Grm. gaben 0,0135 H_2O; 0,3815 Grm. wasserfreier Substanz gaben 0,266 HgS.

	Berechnet		Gefunden 1.	Gefunden 2.
$C_4H_4O_2(H_2N)_2.O$	132	39,76	—	—
Hg	200	60,24	59,85	60,10
	332	100,00		
$^1/_2 H_2O$	9	2,64	3,20	3,27
	341.			

*) Eine nicht minder rasche Einwirkung von Quecksilberoxyd habe ich beim Monochloracetamid beobachtet (Journ. d. Russ. Chem. Ges. **2**, 314). A. Strecker berichtet, dafs Silberoxyd sehr leicht, Quecksilberoxyd leicht sich in Acetamid lösen (diese Annalen **103**, 324).

Ich gebe, diesen Bestimmungen zufolge, der Substanz die Formel $C_4H_4O_2(H_2N)_2.HgO + {}^1/_2H_2O$, welche, wenn man die bestimmte Wassermenge nicht berücksichtigen will, wohl in $C_4H_4O_2.HgH_2N_2 + 1{}^1/_2H_2O$ umgeändert werden könnte.

Diese Verbindung ist die einzige, welche sich beim Einwirken von Quecksilberoxyd auf Succinamid bildet. Bei ihrer Darstellung sieht man jedoch, nachdem man sie abfiltrirt hat, beim vollkommenen Erkalten der Lösung eine neue Krystallisation, aus mattweifsen Nadeln bestehend, sich fest an den Wänden des Gefäfses ansetzen. Die Analyse ergab blofs 19 pC. Quecksilber. Die Substanz ist ein Gemenge von Mercursuccinamid und Succinamid, welche sich, obgleich schwierig, durch kochendes Wasser trennen lassen. Aus den Mutterlaugen bekommt man beim Verdampfen prismatische Krystalle von Succinamid, denen wieder die Quecksilberverbindung anhaftet.

3) *Mercurmonophenylsuccinamid* wurde auf dieselbe Weise erhalten. Es ist eine in kochendem Wasser äufserst schwierig lösliche, aus Wasser sich in charakteristischen mikroscopischen Nadeln ausscheidende Verbindung. Ihre Analyse wurde nicht ausgeführt.

II. *Uebergang der Imide und Amide in Aminsäuren.*

Zur Charakteristik des Succinimids konnten seine Uebergänge in Succinaminsäure mittelst Baryt (Teuchert) oder Bleioxyd (Fehling) dienen. Ich beschreibe eine analoge Reaction: die Einwirkung von Aetzkalk auf Succinimid. Diese Uebergänge des Imids in Aminsäure, die äufserst glatt beim Succinanil verlaufen, können indessen allein nicht als charakteristisch für die Imide angesehen werden; denn Succinamid, sowie Monophenylsuccinamid sind ebenfalls fähig, in Succinaminsäure, beziehungsweise Succinanilsäure überzugehen.

1) *Uebergang des Succinimids in Succinaminsäure.* — Die Reaction beruht auf der Fixation vom Wasser (resp. Metallhydroxyd) an das Succinimid; indem ich auf die ausführliche Untersuchung Teuchert's (Einwirkung von Baryt auf Succinimid) verweise, beschreibe ich die Einwirkung von Aetzkalk, die mir auch bei dem Studium des nämlichen Uebergangs bei den anderen Amiden gedient hat, ferner succinaminsaures Calcium, welches von Teuchert nicht untersucht wurde.

Beim Kochen des Succinimids mit Kalkmilch tritt eine rasche Reaction ein; bei 5 Grm. des Imids sind etwa 5 Minuten vollkommen genügend. In der filtrirten Lösung wird durch Kohlensäure der Ueberschufs des Kalks entfernt und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft (der Verlust durch Bildung von bernsteinsaurem Calcium bei dieser Operation ist unbedeutend). Die stark eingeengte kalte Lösung wird mit Alkohol behandelt und dieser bis zur entstehenden Trübung zugegeben. Je nach der Concentration der Lösung scheidet sich das succinaminsaure Calcium als krystallinisches Pulver, oder in zu Rosetten vereinigten kurzen Prismen aus, aus schwächeren Lösungen in langen Nadeln. Diesen Krystallen ist stets eine unbedeutende Menge warzenförmiger Krystalle (bernsteinsaures Calcium?) beigemengt. Das Salz ist wasserfrei.

0,440 Grm. Substanz gaben 0,0935 CaO.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_4H_6NO_3)$	232	85,30	—
Ca	40	14,70	15,17
	272	100,00.	

Das succinaminsaure Calcium ist äufserst leicht in kaltem Wasser löslich und kann nicht aus wässeriger Lösung krystallisirt erhalten werden. Beim Aufbewahren wird es nach geraumer Zeit nicht mehr vollkommen in Wasser löslich.

Auch Ammoniaklösung bewirkt den Uebergang von Succinimid in Succinaminsäure (siehe unter III, wo auch das succinaminsaure Silber erwähnt ist).

Wie schon oben bemerkt, habe ich die Ueberführung des Imids in die Aminsäure durch Metalloxyde hauptsächlich am Succinanil studirt, wo diese Uebergänge der Stabilität der succinanilsauren Salze wegen äufserst glatt verlaufen.

2) *Uebergang des Succinanils in die Succinanilsäure.* — Die Succinanilsäure wurde von Gerhardt und Laurent entdeckt; die Verbindungen dieser Säure wurden bei der Reaction von Succinanil auf wässeriges Ammoniak gewonnen. Ich habe diese Reaction wiederholt: die genannten Forscher haben sie genau beschrieben, doch werden dabei nicht reine Producte erhalten. Interessant ist es, dafs diese unreine Succinanilsäure auch mir z. B. denselben Schmelzpunkt, krystallinische Formen zeigte, wie sie Gerhardt und Laurent beschreiben. Die succinanilsauren Salze sind von den genannten Forschern äufserst oberflächlich untersucht; ich habe sie durch Einwirkung der Metalloxyde auf Succinanil dargestellt. So z. B.

$$2\,C_4H_4O_2(C_6H_5N) + Ba(HO)_2 = [C_4H_4O_2(C_6H_5.HN)O]_2Ba.$$

Baryumsalz, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba + 3\,H_2O$. — Succinanil wird äufserst schnell (binnen wenigen Minuten) von Barytwasser beim Kochen gelöst. Der Ueberschufs an Baryt wird durch Kohlensäure entfernt. Die abgedampfte Lösung gab das Salz beim Krystallisiren in langen, stark atlasglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Eine zweite Portion wurde aus reiner Succinanilsäure bereitet und krystallisirte nicht so schön, wie die erste. Das Baryumsalz ist leicht in Wasser löslich, das Krystallisationswasser entweicht bei 110°.

1. 0,391 Grm. Salz (aus dem Imid) gaben 0,0385 H_2O; 0,3485 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,156 $BaSO_4$.
2. 0,4975 Grm. Salz (aus der Säure) gaben 0,048 H_2O; 0,4465 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,194 $BaSO_4$.

	Berechnet		Gefunden 1.	2.
$2(C_{10}H_{10}NO_3)$	384	73,71	—	—
Ba	137	26,29	26,31	25,54
	521	100,00		
$3H_2O$	54	9,39	9,84	9,64
	575.			

Calciumsalz, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ca + 4H_2O$. — Die Reaction zwischen Calciumoxyd und Succinanil beim Kochen mit Wasser ist eine eben so rasche, wie die des Baryts. Das Salz krystallisirt aus wässeriger Lösung in seideglänzenden Nadeln. Aus gefärbtem Succinanil bereitet, ist das Salz auch nach mehreren Krystallisationen nicht vollkommen weifs. Zum Vergleich wurde das Salz auch aus der Succinanilsäure dargestellt. Das Wasser entweicht bei 110°.

1. 0,3460 Grm. Salz (aus dem Imid) gaben 0,060 H_2O; 0,3065 wasserfreien Salzes gaben 0,0395 CaO.
2. 0,4285 Grm. Salz (aus der Säure) gaben 0,0605 H_2O.

	Berechnet		Gefunden 1.	2.
$2(C_{10}H_{10}NO_3)$	384	90,57	—	—
Ca	40	9,43	9,20	—
	424	100,00		
$4H_2O$	72	14,51	13,88	14,12
	496.			

Das Calciumsalz ist gut in Wasser löslich; bei der trockenen Destillation giebt es unter anderen Producten Anilin und Succinanil.

Das Bleisalz ist ebenfalls charakteristisch. Erhalten wurde es durch Kochen einer wässerigen Lösung von Succinanil mit Bleioxydhydrat. Die filtrirte heifse Lösung scheidet das Salz in langen feinen, zu Kugeln vereinigten Nadeln aus. Es ist schwer in kaltem Wasser löslich. Salpetersaures Blei giebt mit der Lösung eines succinanilsauren Salzes einen

voluminösen Niederschlag, welcher in kochendem Wasser gelöst sich beim Erkalten in derselben charakteristischen, soeben beschriebenen Form aus der Lösung ausscheidet.

Silbersalz, $C_{10}H_{10}AgNO_3$. — Dieses Salz wird nur durch doppelte Zersetzung gebildet. Salpetersaures Silber giebt in der Lösung eines succinanilsauren Salzes einen weifsen, Anfangs käsigen, unter Wasser bald krystallinisch werdenden Niederschlag. Das Salz ist auch in kochendem Wasser schwer löslich, aus der Lösung scheidet es sich in mikroscopischen prismatischen Krystallen aus. Es ist wasserfrei.

0,2215 Grm. gaben 0,079 Silber.

		Berechnet	Gefunden
$C_{10}H_{10}NO_3$	192	64,00	—
Ag	108	36,00	35,66
	300	100,00	

Es ist mir nicht gelungen, durch Silberoxyd eine wässerige Lösung von Succinanilsäure vollkommen zu sättigen (die Analyse ergab 20,57 pC. Silber), was vielleicht die unvollständige Ueberführung von Succinanil durch Silberoxyd (die Analyse gab 16,07 pC. Silber) erklären kann.

Succinanilsäure, $C_4H_4O_2(C_6H_5.HN)HO$. — Die Säure wurde aus mehrfach umkrystallisirtem Calciumsalz durch Salzsäure abgeschieden und der erhaltene voluminöse Niederschlag aus kochendem Wasser einige Mal umkrystallisirt. Man erhält wasserfreie Krystalle der Succinanilsäure.

0,3125 Grm. Substanz gaben 0,1765 H_2O und 0,2065 CO_2 *).

		Berechnet	Gefunden
C_{10}	120	62,17	61,66
H_{11}	11	5,69	6,27
N	14	7,25	—
O_3	48	24,89	—
	193	100,00	

*) Die Analyse wurde von H. A. Grigoriew ausgeführt.

Die Succinanilsäure, in kaltem Wasser sehr wenig löslich, löst sich gut in kochendem Wasser, woraus sie in kleinen concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt. In grofsen flachen Nadeln (wie sie von Gerhardt und Laurent beschrieben) krystallisirt nur die unreine Säure, und wie es scheint nur in Gegenwart von Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salpetersäure). In Alkohol ist die Succinanilsäure ziemlich leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 148,5° (Gerhardt und Laurent 155°). Beim Erhitzen giebt die Säure Wasser und Succinanil. Aetzkali, in wässeriger sowie alkoholischer Lösung, scheidet nicht Anilin aus der Succinanilsäure aus. Beim Versuch, ihren Aether durch Sättigen der alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas zu bereiten, trat vollkommene Zersetzung in Anilin und Bernsteinsäureäther ein.

Bislang sind die Uebergänge der Imide in Aminsäuren unter dem Einfluss der Metalloxyde studirt worden, sie sind ohne Zweifel für die Imide höchst charakteristisch. Indessen können die Imide nicht durch diese Uebergänge allein charakterisirt werden, indem die Amide bei der nämlichen Reaction der Metalloxyde auch in die Aminsäuren übergeführt werden können.

3) *Uebergang vom Succinamid in Succinaminsäure.* Folgende Gleichung versinnlicht diesen Uebergang:

$$2\,C_4H_4O_2(H_2N)_2 + Ca(HO)_2 = (C_4H_4O_3.H_2N)_2Ca + 2NH_3.$$

Beim Kochen von Succinamid (etwa 3 Grm.) mit Kalkmilch schien nach einer halben Stunde die Ammoniakentwickelung nachgelassen zu haben. Aus dem Filtrat wurde nach dem Kochen der Ueberschuss an Kalk entfernt und die eingedampfte Lösung mit Alkohol gefällt. Es traten dieselben schon oben angedeuteten Erscheinungen beim Ausscheiden der Krystalle des succinaminsauren Calciums ein. Obgleich die Fällung mit Alkohol zweimal wiederholt wurde, waren doch neben Nadeln von succinaminsaurem Calcium auch Warzen

mit niedergeschlagen, was auch die Zahlen der Analyse beeinflufst hatte. Das Salz war aber vollkommen und äufserst leicht in kaltem Wasser löslich.

0,3015 Grm. gaben 0,066 CaO.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_4H_6NO_2)$	232	85,30	—
Ca	40	14,70	15,60
	272	100,00.	

Der beschriebene Versuch geht nicht glatt vor sich; ein Theil des Succinamids wird vollständig in bernsteinsaures Salz übergeführt, was freilich nur von Unbeständigkeit des succinaminsauren Salzes bei so langem Kochen, wie oben angeführt, abhängig ist. Mit Monophenylsuccinamid verläuft die nämliche Reaction vollkommen glatt.

4) *Uebergang von Monophenylsuccinamid in Succinanilsäure.* — Die Reaction verläuft nach der Gleichung

$$2C_4H_4O_2(C_6H_5.HN).H_2N + Ca(HO)_2 = (C_{10}H_{10}NO_3)_2Ca + 2NH_3.$$

Das Kochen von Monophenylsuccinamid mit Kalkmilch kann fortgesetzt werden, bis die Ammoniakentwickelung vollständig beendigt ist. Nachdem man den Ueberschufs von Kalk entfernt hat, giebt die eingedampfte Lösung beim Krystallisiren die charakteristischen Nadeln von succinanilsaurem Calcium.

0,2085 Grm. wasserfreien Salzes gaben 0,027 CaO.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_{10}H_{10}NO_3)$	384	90,57	—
Ca	40	9,43	9,31
	424	100,00.	

Die beschriebenen Reactionen zeigen wieder, wie es auch mit den Metallderivaten der Fall war, einen Parallelismus zwischen den Imiden und Amiden der Bernsteinsäure. Der Uebergang in die Aminsäure ist ungenügend zur Charakteristik des Imids. Der Begriff von Säureimid wird indefs vollkommen festgestellt, wenn man zur genannten Reaction noch einen

zweiten Uebergang des Imids in das Amid hinzugestellt. Diese Reactionen sollen jetzt beschrieben werden.

III. *Uebergang der Imide in Amide.*

Dieser Uebergang der Imide geschieht durch Fixation von Ammoniak.

1) *Uebergang von Succinimid in Succinamid.* — Die Reaction ist durch folgende Gleichung dargestellt:

$$C_4H_4O_2.HN + NH_3 = C_4H_4O_2(H_2N)_2$$

und wird durch alkoholisches Ammoniak bewirkt (95grädiger Alkohol Tr., bei Zimmertemperatur mit Ammoniak gesättigt). Die Reaction erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur, geht aber langsam vor sich; schneller verläuft sie in zugeschmolzener Röhre bei 100°. Wenn man 10 Grm. Succinimid in Arbeit nimmt, ist nach etwa 5stündigem Erwärmen die Bildung von Succinamid bereits beendigt. Die Röhre ist nach dem Erkalten mit schönen prismatischen Krystallen von Succinamid erfüllt. Einmal aus Wasser umkrystallisirt ist die Verbindung vollkommen rein.

0,4695 Grm. Substanz gaben 0,295 H_2O und 0,716 CO_2.

	Berechnet		Gefunden
C_4	48	41,38	41,59
H_8	8	6,89	6,98
N_2	28	24,13	—
O_2	32	27,60	—
	116	100,00.	

Die Ausbeute an Succinamid ist bei dieser Reaction nicht grofs; so z. B. aus 5 Grm. Succinimid waren 3 Grm. Succinamid erhalten. Es war eine unbedeutende Menge Succinimids unzersetzt geblieben und succinaminsaures Ammoniak gebildet. Nach dem Abfiltriren des Succinamids wurde die alkoholische Lösung aus der Röhre auf dem Wasserbade abgedampft (sie

krystallisirte nur theilweise unter einer Glocke über Schwefelsäure) und mit Alkohol behandelt, wobei die Hauptmasse (succinaminsaures Ammoniak) sich nicht löste. Ausgewaschen und in Wasser gelöst gab sie beim Fällen mit salpetersaurem Silber einen weifsen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag des Silbersalzes. Dieses Salz ist vollkommen und verhältnifsmäfsig sehr leicht in Wasser beim schwachen Erwärmen löslich, woraus es sich in characteristischen mikroscopischen Krystallen ausscheidet. Es ist Teuchert's succinaminsaures Silber. Das Salz ist wasserfrei.

0,3445 Grm. gaben 0,1665 Silber.

	Berechnet		Gefunden
$C_4H_6NO_3$	116	51,79	
Ag	108	48,21	48,33
	224	100,00.	

Die Bildung der Succinaminsäure beim Einwirken von alkoholischer Ammoniaklösung auf Succinimid ist wahrscheinlich dem Wassergehalt des Alkohols zuzuschreiben.

2) *Uebergang des Succinanils in Monophenylsuccinamid* erfolgt unter den soeben erwähnten Bedingungen und nach der Gleichung:

$$C_4H_4O_2(C_6H_5)N + NH_3 = C_4H_4O_2(C_6H_5 . HN) . H_2N.$$

Beim Erwärmen von 10 Grm. Succinanil in zugeschmolzener Röhre bei 100° während 5 Stunden mit alkoholischem Ammoniak waren 8 Grm. von Monophenylsuccinamid gebildet. Die von ihm abfiltrirte Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft erwies sich als succinanilsaures Ammoniak; die Succinanilsäure wurde als Bleisalz charakterisirt.

Monophenylsuccinamid. — Gereinigt wurde diese Verbindung durch Krystallisiren aus kochendem Wasser. Bei 100° verliert sie nichts am Gewichte.

0,287 Grm. gaben 0,1785 H_2O und 0,66 CO_2.

		Berechnet	Gefunden
C_{10}	120	62,50	62,70
H_{12}	12	6,25	6,32
N_2	28	14,06	—
O_3	32	17,19	—
	192	100,00.	

Das Monophenylsuccinamid ist ziemlich gut in kochendem Wasser löslich. Aus kochendem Wasser krystallisirt es in breiten Nadeln; unter dem Mikroscop sind es Täfelchen, an beiden Enden durch je zwei Ebenen begrenzt. In Alkohol ist die Verbindung auch beim Kochen ziemlich schwierig löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 181°. Das Monophenylsuccinamid besitzt alle charakteristischen Eigenschaften eines Amids; beim Einwirken von Quecksilberoxyd giebt es eine Quecksilberverbindung (siehe S. 174); Calciumoxyd führt sie in Succinanilsäuresalz über (siehe S. 180); salpetrige Säure bewirkt den nämlichen Uebergang; bei trockener Destillation giebt es Succinanil und Ammoniak.

IV. *Bildung von Succinimid und Succinanil.*

Das Bild der Metamorphosen der Imide wäre nicht vollständig, wenn nicht auf die Bildung dieser Körper aus anderen Amiden der Bernsteinsäure Rücksicht genommen wird. Diese Reactionen sind reciprok denen, mit welchen wir uns bislang beschäftigten. So vereinigt sich das Succinimid bei gewöhnlicher Temperatur (oder bei 100°) mit Ammoniak, indem Succinamid gebildet wird; doch tritt schon bei 200° (Fehling) wieder die Spaltung des Succinamids in Succinimid und Ammoniak ein. Dasselbe findet beim Monophenylsuccinamid statt; dieser Körper wird aus Succinanil und Ammoniak bei niedriger Temperatur gebildet, bei hoher aber wieder in Succinanil und Ammoniak gespalten. Die Ueber-

gänge von Succinimid in Succinaminsäure und von Succinanil in Succinanilsäure waren oben studirt; bei hoher Temperatur werden aber die succinaminsauren Salze (das Bleisalz, Teuchert) in Succinimid, die Succinanilsäure (Gerhardt und Laurent) und die succinanilsauren Salze in Succinanil zurückgeführt. Diese Reactionen werden dadurch bedingt, dafs die Imide die einzige Amidform sind, die bei hoher Temperatur vollkommen beständig ist. Ferner wird durch diese Reactionen die Bildung von Succinimid und Succinanil von Bernsteinsäure und Ammoniak oder Anilin ausgehend erklärt. Als eine Verallgemeinerung der letztgenannten Reactionen werde ich die Einwirkung der Bernsteinsäure auf Acetamid sowie Amidobenzoësäure hinzufügen. Bernsteinsäure mit Acetamid destillirt giebt Succinimid (es wird Essigsäure als leichter flüchtig ausgeschieden):

$$C_4H_6O_4 + C_2H_5O.H_2N = C_4H_4O_2.HN + C_2H_4O_2 + H_2O.$$

Das Succinimid wurde im Destillat durch die charakteristische Form, mit der es aus Alkohol krystallisirt, sowie durch den Schmelzpunkt (126°) erkannt. Auf Amidobenzoësäure wirkt die Bernsteinsäure wie auf Anilin, indem sich interessante Derivate des Succinimids bilden *).

Als eine der wichtigsten Folgerungen vorliegender Arbeit erachte ich die Möglichkeit der Feststellung des Begriffs vom Säureimid. Bislang hat man den Imiden eine unrichtige (nach der Natur des Wasserstoffs) oder eine nicht exacte (nach dem Uebergang in die Aminsäure) Definition gegeben. Die

*) Das Studium dieser Reaction habe ich D. M. Muretow überlassen. Ich selbst führe die Untersuchung der Einwirkung der Oxalsäure auf Amidobenzoësäure aus. — Es sei beiläufig bemerkt, dafs Essigsäureanhydrid, Chloracetyl, sowie Chlorbenzoyl nicht auf das Succinimid (bei 130°) einwirken.

Verallgemeinerung der in vorliegender Arbeit über die Amide der Bernsteinsäure aufgeführten Thatsachen würde die Definition des Säureimids etwa folgendermafsen gestatten: das Imid ist dasjenige Säureamid, das unter Fixation von Wasser in Aminsäure, unter Fixation von Ammoniak in das Amid übergeht.

Da zwischen den Eigenschaften und Verwandlungen des Succinimids und des Succinamids ein vollkommener Parallelismus stattfindet, so wird demzufolge die Frage angeregt, ob die Formel des Succinimids nicht umgeändert werden müfste? d'Arcet, der diese Verbindung entdeckt, hat es als Bisuccinamid, $(C_4H_4O_2)_2H_3N_2$, angesehen. Diese Vorstellung erklärt den Parallelismus in den Verwandlungen des Succinimids und des Succinamids. Auch einige Derivate des Succinimids, beispielsweise das wasserhaltige Argentsuccinimid, $(C_4H_4O_2.AgN)_2.H_2O$, scheinen auf die Verdoppelung der Formel für Succinimid hinzuweisen. Doch die Eigenschaften des Succinimids (der niedrige Siedepunkt) und hauptsächlich seine Verwandlungen stehen, wie mir scheint, dieser Verdoppelung im Wege. Die so leicht vor sich gehenden Uebergänge des Succinimids in die Aminsäure und Amid würden bei verdoppelter Formel des Succinimids als unter Zerfallen des Moleculs verlaufende betrachtet werden müssen. Einstweilen ist es, meiner Ansicht nach, besser, die jetzige Formel $C_4H_4O_2.HN$ für das Succinimid beizubehalten, wobei aber die Wahrscheinlichkeit nicht ausgeschlossen wird, dafs wenn die Eigenschaften und Bildungsweisen der binären Säureamide festgestellt sein werden, man zur Vorstellung d'Arcet's über das Succinimid zurückgehen wird.

Inmitten der Säureamide sind die Imide so zu sagen Centren, aus denen man durch Metamorphosen die anderen Formen der Säureamide leicht erhält. Die Methoden, die in vor-

liegender Arbeit niedergelegt sind, können als allgemeine Methoden zur Darstellung, sowie zum Studium der Amide benutzt werden, was ich nach Möglichkeit einer Prüfung zu unterwerfen gedenke.

Es seien noch folgende Facta angeführt, die weiterer Feststellung bedürfen. Die Säureamide werden durch gewisse Reactionen ihrer Bildung, sowie durch Zersetzungen in Säure und Ammoniak unter Fixation von Wasser characterisirt. Die letztgenannten Reactionen werden gewöhnlich als durch Alkalien, Säuren, salpetrige Säure bewirkt angeführt. Aus der vorliegenden Arbeit entspringt die Nothwendigkeit, diese Definition der Amide zu modificiren, denn jedes der genannten Reagentien zeigt einen beschränkten Wirkungskreis. So zersetzen die Alkalien die Amide der Bernsteinsäure (Amid, Imid, Aminsäure), wirken aber nicht (in wässeriger, sowie in alkoholischer Lösung) auf die phenylsubstituirten Amide. Durch ein minder energisches Oxyd, z. B. Calciumoxyd, wird die typische Reaction nicht hervorgerufen, sie bleibt auf dem Studium der Bildung der Aminsäure stehen. Dasselbe gilt von den Säuren: Salzsäure (bei 100°) bewirkt am leichtesten das Zerfallen; Schwefelsäure sowie Salpetersäure sind unter diesen Bedingungen öfters ohne Wirkung; Succinimid, Succinanil, Succinanilid z. B. werden von ihnen nicht zersetzt. Die salpetrige Säure wirkt, wie es scheint, blofs auf das Succinamid; die phenylsubstituirten Amide werden nicht angegriffen (das Monophenylsuccinamid wird blofs in Succinanilsäure übergeführt). Wahrscheinlich ist es, dafs mit der Zeit diese Fälle verallgemeinert werden und man im Stande sein wird, die Reactionen des Zerfallens der Säureamide so zu classificiren, wie es jetzt beispielsweise mit der Reaction der salpetrigen Säure auf die Amine der Fall ist.

Zum Schlufs möchte ich bemerken, dafs ich mir vorbehalte, die an den Bernsteinsäureamiden studirten Reactionen zur Kenntnifs der Harnsäurederivate zu verwerthen.

Petersburg, 28. Januar / 9. Februar 1872.

Notiz über Succinanilid;

von *Demselben.*

Das Succinanilid ist in der obigen Arbeit nicht beschrieben worden. Ich habe es als Nebenproduct bei der Darstellung des Succinamils nach Laurent und Gerhardt *) erhalten, und da die genannten Forscher dasselbe nicht vollkommen rein erhalten hatten, so benutze ich die Gelegenheit, es zu beschreiben.

Nach der Vorschrift von Laurent und Gerhardt wird Bernsteinsäure unter Erwärmen in Anilin gelöst und einige Minuten erwärmt. Es bildet sich Succinanil und Succinanilid: ersteres wird durch Auskochen mit Wasser entfernt, letzteres ist darin unlöslich und wird aus Alkohol krystallisirt. Die Ausbeute ist sehr gering; so gaben z. B. 40 Grm. Bernsteinsäure und 70 Grm. Anilin blofs 17 Grm. Succinanil und 22 Grm. Succinanilid. Das erhaltene Succinanilid ist nicht rein und hat keinen festen Schmelzpunkt (so z. B. 202 bis 205°; 206 bis 214°). Ich habe es durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung (von Succinanil) gereinigt; das Succinanilid kry-

*) Ann. chim. phys. [3] **25**, 179.

stallisirt aus der Lösung beim Erkalten und wird nach dem Auswaschen aus Alkohol krystallisirt.

0,239 Grm. gaben 0,1395 H_2O und 0,628 CO_2.

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	192	71,64	71,66
H_{16}	16	5,97	6,48
N_2	28	10,44	—
O_2	32	11,95	—
	268	100,00.	

Das Succinanilid ist unlöslich in Wasser; aus kochendem Alkohol krystallisirt es in breiten, starkglänzenden flachen Nadeln; der Schmelzpunkt liegt bei 226,5 bis 227° (L. und G. 220°). Das Succinanilid ist höchst beständig, so dafs fast alle typischen Reactionen fehlen. Kali in wässeriger sowie alkoholischer Lösung, salpetrige Säure sind ohne Einwirkung. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es, doch wird es bei Wasserzusatz unverändert ausgeschieden. Nur Salzsäure (bei 100° während einiger Stunden in zugeschmolzener Röhre) zerlegt es vollkommen in Bernsteinsäure und Anilin. Bei trockener Destillation giebt es Anilin und Succinanil.

Petersburg, 28. Januar / 9. Februar 1872.

Ueber ein neues isomeres Amylen;

von *M. Ermolaiew* *).

Bis jetzt waren nur zwei isomere Kohlenwasserstoffe C_5H_{10} bekannt, das Amylen und das Aethylallyl von Wurtz. Das Amylen $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH=CH_2$ entsteht aus dem Gährungsamylalkohol; das Aethylallyl $CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ wird durch Wechselwirkung zwischen Zinkäthyl und Allyljodür erhalten. Durch Vereinigung mit Jodwasserstoff und Zersetzung der so gebildeten Jodüre mit Silberoxyd und Wasser liefern diese beiden Kohlenwasserstoffe secundäre Amylalkohole; aus Amylen erhält man so Methylpseudopropylcarbinol (Amylenhydrat) $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$, aus Aethylallyl dagegen Methylpropylcarbinol $CH(OH)\!<\!\begin{matrix}CH_2-CH_2-CH_3\\CH_3\end{matrix}$.

Das Amylen, welches Beilstein und Rieth durch Einwirkung von Chloroform auf Zinkäthyl erhielten, sowie das von Buff angekündigte Alphaamylen könnten möglicher Weise besondere Varietäten von Amylen sein, die Constitution dieser Kohlenwasserstoffe ist jedoch noch nicht hinlänglich festgestellt.

Ausgehend von dem tertiären Amylalkohol, dem Dimethyläthylcarbinol, dessen Kenntniss man Popoff verdankt, habe ich eine dritte Amylenvarietät dargestellt. Dieser neue Kohlenwasserstoff unterscheidet sich wesentlich von den erwähnten Isomeren durch sein Verhalten gegen Jodwasserstoff: er verbindet sich nämlich damit zu tertiärem Amyljodür.

*) Aus d. Bulletin de l'Académie imp. de St. Pétersbourg, 20. April/2. Mai 1871, mitgetheilt.

Da ich eine ziemlich beträchtliche Menge Dimethyläthylcarbinol dargestellt habe, und zwar nach dem gewöhnlichen Verfahren aus Propionylchlorür und Zinkmethyl, nehme ich Gelegenheit, Einiges über die physikalischen Eigenschaften desselben mitzutheilen.

Ueber Baryt getrocknet kochte das Dimethyläthylcarbinol, wie auch Popoff angiebt, bei 98 bis 102°; trotz mehrfach wiederholter fractionirter Destillation konnte ich es nicht auf einen constanteren Siedepunkt bringen. Seine Dichte ergab sich, für den zwischen 99 und 101° übergegangenen Antheil, bei 0° = 0,828. Popoff brachte dasselbe bei 17° nicht zum Krystallisiren, aber bei etwa — 30° erstarrt es zu einer Masse kleiner Nadeln.

Das tertiäre Amyljodür erhält man leicht aus dem Alkohol durch Sättigen mit Jodwasserstoffgas; es ist eine schwere Flüssigkeit, die sich am Licht leicht unter Freiwerden von etwas Jod färbt. Die Jodbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,392 Grm. Jodür gaben 0,469 Jodsilber.

In 100 Theilen:

	$C_5H_{11}J$	Gefunden
J	64,14	64,54.

Sehr concentrirte alkoholische Kalilauge wirkt leicht auf das Jodür ein. Wird die Reaction durch Erwärmen eingeleitet, so setzt sie sich dann von selbst fort unter massenhafter Abscheidung von Jodkalium. Bei der Destillation erhält man eine Flüssigkeit, welche nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen durch Chlorcalcium bei + 35° siedet. Diefs ist der neue Kohlenwasserstoff C_5H_{10}, eine farblose Flüssigkeit mit eigenthümlichem, von dem des gewöhnlichen Amylens verschiedenen Geruch. Seine Zusammensetzung ergiebt sich schon aus seiner Bildungsweise, sie wurde überdiefs durch Bestimmung des Broms in seiner Bromverbindung festgestellt.

Der Kohlenwasserstoff verbindet sich unter heftiger Reaction mit Brom zu einem schweren Oel. Um etwaige Zersetzung beim Erhitzen zu vermeiden, wurde das Product ohne vorgängige Destillation analysirt.

0,297 Grm. Bromür gaben 0,485 Bromsilber.

In 100 Theilen:

	$C_5H_{10}Br_2$	Gefunden
Br	69,56	69,36

Mit Jodwasserstoff scheint sich der neue Kohlenwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zu verbinden; doch wurde zur sicheren Vollendung der Reaction die Mischung von Kohlenwasserstoff mit rauchender Jodwasserstoffsäure während einiger Zeit im Wasserbad erhitzt. Das so erhaltene und mit Wasser gewaschene Product hatte die nämlichen Eigenschaften wie das durch Einwirkung gasförmiger Jodwasserstoffsäure auf tertiären Amylalkohol entstehende Jodür. Gegen Silberoxyd verhält es sich wie das tertiäre Butyljodür, beim Schütteln mit überschüssigem Silberoxyd und Wasser wird es mit Leichtigkeit zersetzt und liefert bei der Destillation Dimethyläthylcarbinol.

Nach seiner Entstehungsweise kommt diesem neuen Kohlenwasserstoff eine der folgenden rationellen Formeln zu:

$$C(OH)\begin{cases}CH_2-CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases} - H_2O = C\begin{cases}CH-CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases} \quad \text{oder} \quad C\begin{cases}CH_2-CH_3\\CH_3\\CH_2\end{cases}.$$

Welche dieser beiden Formeln ihm wirklich zugehört, dieſs ist eine noch zu lösende Frage, deren Beantwortung sich wahrscheinlich aus der Untersuchung des Verhaltens dieses Kohlenwasserstoffs gegen unterchlorige Säure ergeben wird.

Aus Prof. Butlerow's Laboratorium.

Neues Reagenz auf Alkohol;

von *Berthelot* *).

Chlorbenzoyl ($C_7H_5O.Cl$) wird in Berührung mit kaltem oder selbst mit lauwarmem Wasser nur sehr langsam zersetzt; enthält jedoch das Wasser Alkohol, so entsteht sofort Benzoësäure-Aether. Dieser wird von dem überschüssigen Chlorbenzoyl aufgenommen; er kommt zum Vorschein, wenn man einen Tropfen des letzteren mit wässeriger Kalilauge erwärmt, da diese das Säurechlorid fast momentan löst, während sie auf den Aether nicht sofort einwirkt. Die Reaction ist sehr deutlich bei Wasser mit 1 pC. Alkohol, wenn man 20 bis 25 CC. zur Prüfung anwendet; selbst bei ein Tausendtel Alkoholgehalt und nur einigen Cubikcentimetern Flüssigkeit ist der Geruch des Aethers noch deutlich wahrzunehmen.

Die Reaction bietet den Vortheil, dafs sie sich in kurzer Zeit und ohne Destillation ausführen läfst.

*) Im Auszug aus Compt. rend. **73**, 496.

Ausgegeben am 26. März 1872.

Ueber Buttersäuren verschiedenen Ursprungs;

von *Carl Grünzweig.*

(Eingelaufen den 12. März 1872.)

Bekanntlich hat Chevreul *) in seiner classischen Arbeit über die Fette einer der flüchtigen Säuren, welche er aus den Verseifungsproducten der Kuhbutter abschied, den Namen Acide butyrique, d. i. Buttersäure beigelegt. Auf Grund der Resultate, welche er bei der Analyse des Bleisalzes dieser Säure erhalten hatte, drückte er die Zusammensetzung der wasserfreien Säure durch die Formel $C_8H_{11}O_3$ aus. Berzelius hielt diese Formel wegen der ungeraden Anzahl von Wasserstoffatomen für unwahrscheinlich und veränderte sie in $C_8H_{10}O_3$. Bromeis **) analysirte hierauf einen buttersauren Baryt, welchen Chevreul selbst dargestellt hatte, und gelangte zu der Formel $C_8H_{12}O_3$ für die wasserfreie Buttersäure.

Erst Pelouze und Gélis ***) und später Lerch †) haben die richtige Zusammensetzung der Buttersäure ermittelt.

*) Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale. Paris 1823.

) Ann. Chem. Pharm. **42, 67.

***) Daselbst **47**, 245.

†) Daselbst **49**, 248.

Sie drücken das Hydrat der Buttersäure durch die Formel $C_8H_{14}O_3 . H_2O$ aus. Seitdem ist die Buttersäure vielfältig theils als Product der Lebensthätigkeit von Pflanzen und Thieren, theils als Zersetzungsproduct pflanzlicher und thierischer Substanzen aufserhalb des Organismus beobachtet worden.

Zuerst fand sie J. Redtenbacher *) in dem wässerigen Destillate des Johannisbrods, der Frucht von Ceratonia siliqua. Später hat sie auch v. Gorup-Besanez **) in den älteren Früchten des Seifenbaums nachgewiesen und die Vermuthung ausgesprochen, dafs dieselbe auch in den älteren Tamarinden enthalten sei ***).

Nöllner †) war der Erste, welchem die Buttersäure als Product eines chemischen Processes begegnete. Er beobachtete unter den Producten der Gährung des weinsauren

---

*) Ann. Chem. Pharm. **57**, 177.

) Daselbst **69, 369.

***) Ueber das Vorkommen der Buttersäure mögen noch folgende Angaben hier Platz finden: Wunder fand sie in dem wässerigen Destillat der römischen Kamille (Anthemis nobilis), Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1855, 501; Chevreul beobachtete sie in den Früchten von Gingko biloba, Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1861, 454; und nach A. Geuther und O. Fröhlich ist dieselbe in den flüchtigen Säuren des Crotonöls enthalten, Chem. Centralbl. 1870, 18. Sie bildet ferner nach R. Wagner einen Gemengtheil der flüchtigen Säuren des Leberthrans, Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1849, 435. Nach Scherer, Ann. Chem. Pharm. **69**, 196 und nach Bloxam, Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1857, 558 kommt sie in der Fleischflüssigkeit des Menschen und der Säugethiere und nach Ersterem (Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1851, 597) auch in der Milzflüssigkeit vor. Schottin wies die Buttersäure im Schweifse, welcher vom Arm gesammelt war, Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1852, 704, und Brendeke, daselbst S. 705, im Fufsschweifse nach. Endlich zeigte auch noch Pelouze, dafs die saure Flüssigkeit, welche mehrere Laufkäfer (Carabus niger, aurat.) durch den After ausspritzen, aus Buttersäure besteht, Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1856, 716.

†) Ann. Chem. Pharm. **28**, 299.

Kalkes bei Sommerwärme eine Säure, welche viel Aehnlichkeit mit der Essigsäure zeigte und nannte sie deshalb Pseudoessigsäure.

Berzelius *) erklärte dieselbe für ein Gemenge von Essigsäure und Buttersäure, was auch spätere Untersuchungen von Niklès **) und von Limpricht und v. Uslar ***) bestätigten. Sie wurde deshalb Butteressigsäure genannt.

Pelouze und Gélis †) waren die Ersten, welche das Auftreten der Buttersäure bei der Gährung des Zuckers unter dem Einflufs von faulem Käse und gleichzeitiger Anwesenheit einer Base beobachteten. Sie hatten die Untersuchung von Fremy über die merkwürdige Veränderung, welche der Zucker bei Gegenwart thierischer Häute erleidet, sowie die Versuche von Boutron und Fremy über Milchgährung wiederholt und waren, durch die hierbei auftretende Wasserstoffentwickelung aufmerksam gemacht, zur Entdeckung der Gährungsbuttersäure geführt worden ††). Später ist die

---

*) Berzelius' Jahresbericht **22**, 234.

) Ann. Chem. Pharm. **61, 348.

***) Daselbst **94**, 321.

†) Daselbst **47**, 242.

††) Das Auftreten der Buttersäure bei der Gährung oder Fäulnifs verschiedener Zuckerarten, Eiweifskörper und anderer Thier- und Pflanzenproducte ist beobachtet worden: z. B. der Kartoffelkleie von Scharling, Ann. Chem. Pharm. **49**, 313; diabetischen Harns von Fonberg, daselbst **62**, 364; Klinger, daselbst **106**, 18; des äpfelsauren Kalks v. Liebig, daselbst **70**, 363; verschiedener Fucusarten von Stenhouse, daselbst **77**, 311; des Fibrins von Wurtz, daselbst **52**, 291; des Caseïns von Iljenko, daselbst **63**, 264; von Erbsen und Linsen Böhme, daselbst **64**, 328; der Hefe A. Müller, Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1852, 436 und O. Hesse, daselbst 1857, 403; der Runkelrübenschlempe von Feneulle, daselbst 1854, 441; des Waizenmehls von Sullivan, daselbst 1858, 230.

Ueber das Vorkommen der Buttersäure als Gährungs- oder Fäulnifsproduct vergleiche auch: Marchand, Ann. Chem. Pharm.

Buttersäure häufig als Oxydationsproduct organischer Substanzen beobachtet worden.

52, 293; Iljenko und Laskowski, daselbst **75**, 78; J. Pierre, Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1859, 364; E. Schweizer, daselbst 1859, 363; Rebling, daselbst 1857, 402; Scherer, Ann. Chem. Pharm. **99**, 257; Kraut, Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1857, 353; Chevreul, daselbst 1859, 364.

Die Buttersäure scheint ferner ein häufig auftretendes Product der trockenen Destillation vegetabilischer Substanzen zu sein. Zeise fand sie bei der trockenen Destillation von Tabak, Ann. Chem. Pharm. **47**, 212; von Torf, Sullivan, Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1858, 280 und Vohl, Ann. Chem. Pharm. **109**, 192; von Holz, Anderson, Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1866, 310. Von Marsson wurde sie ferner unter den flüchtigen Säuren des Bernsteinöls nachgewiesen, daselbst 1850, 494.

Die Buttersäure bildet sich ferner bei der Oxydation der höheren Säuren von der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n-2}O_2$ und der entsprechenden Alkohole mittelst Salpetersäure oder Kalihydrat. J. Redtenbacher (Oelsäure mit Salpetersäure), Ann. Chem. Pharm. **59**, 41; F. C. Schneider (Destillationsproduct des Rüböls mit Salpetersäure oder Natronkalk), daselbst **70**, 107; Derselbe (Terpentinöl mit Salpetersäure), Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1849, 447; J. Bouis (Caprylalkohol mit Salpetersäure), Ann. Chem. Pharm. **80**, 303; Scharling (Aethal und Palmitinsäure mit Kalikalk), daselbst **46**, 236; Buckton (chinesisches Wachs mit Salpetersäure), Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1857, 303.

Nach C. Neubauer soll auch die Valeriansäure bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung neben anderen Producten Buttersäure geben, Ann. Chem. Pharm. **106**, 59. Das Auftreten der Buttersäure ist ferner bei der Oxydation der Eiweifskörper, des Leims u. s. w. mit chromsaurem Kali oder Braunstein und Schwefelsäure oder mit schmelzendem Kali wiederholt beobachtet worden. J. v. Liebig (Schmelzen von Caseïn mit Kali), Ann. Chem. Pharm. **57**, 127; G. Guckelberger (Oxydation von Caseïn, Albumin, Fibrin, Leim mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure), daselbst **64**, 39; F. Keller (Pflanzenfibrin mit Braunstein und Schwefelsäure), daselbst **72**, 24.

Von Rochleder ist sie ferner beim Schmelzen von Aphrodäscin (Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1862, 491) und von Caincetin (daselbst 1867, 750); von Grabowski beim Schmelzen von Filixsäure (Ann. Chem. Pharm. **143**, 279) und von

Blyth *) fand sie unter den Oxydationsproducten des Coniins; Wurtz **) erhielt dieselbe, als er den von ihm entdeckten Alkohol $C_4H_{10}O$ der Behandlung mit Natronkalk unterwarf; Erlenmeyer und Wanklyn ***) fanden, dafs bei der Oxydation des Pseudohexylalkohols aus Mannit neben Essigsäure und Kohlensäure Buttersäure entsteht.

Auch als Reductionsproduct wurde die Buttersäure erhalten. Nach C. Bulk †) läfst sich die Crotonsäure sowohl durch Natriumamalgam als auch durch Zink und Schwefelsäure unter Aufnahme von Wasserstoff in Buttersäure verwandeln. Nach M. Berthelot ††) geht die Bernsteinsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoff in Buttersäure über.

Synthetisch wurde die Buttersäure zuerst von A. Schöyen †††) dargestellt, indem er Chlor im hellen Tageslicht auf Diäthyl einwirken liefs. Er erhielt dabei ein Substitutionsproduct, welches vorzugsweise aus Butylchlorür bestand. Aus diesem stellte er nun mit essigsaurem Kali und Eisessig den Essigsäurebutylester und aus diesem mit Barythydrat den Butylalkohol dar, welcher durch Oxydation mit chromsaurem Kali in Buttersäure überging.

H. Höhne beim Schmelzen des Hyosciaminharzes (Chem. Centralbl. 1870, 553) mit Kalihydrat erhalten worden.

Frankland und Duppa beobachteten dieselbe unter den Schmelzungsproducten der von ihnen synthetisch erhaltenen Aethylcrotonsäure und Chautard der damit isomeren Pyroterebinsäure mit Kalihydrat (Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1855, 652).

Seekamp erhielt ferner Buttersäure, als er eine wässerige Lösung von Brenzweinsäure mit ihrem Uranoxydsalz der Einwirkung des Sonnenlichts aussetzte (Ann. Chem. Pharm. **132**, 254).

*) Ann. Chem. Pharm. **70**, 73.

**) Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1857, 570.

***) Zeitschr. Chemie 1863, 570.

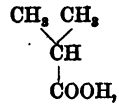
†) Ann. Chem. Pharm. **129**, 62.

††) Daselbst **147**, 376.

†††) Daselbst **130**, 233.

Später haben Erlenmeyer *) und gleichzeitig Morkownikoff **) Buttersäure künstlich erzeugt, indem sie Pseudopropyljodür mit Cyankalium in Cyanür überführten, dieses mit Kalilauge erhitzten und das erhaltene Kalisalz mit Schwefelsäure zersetzten.

Es unterlag keinem Zweifel, dafs der von Erlenmeyer und von Morkownikoff aus Pseudopropylcyanür erzeugten Buttersäure die durch folgende Formel ausgedrückte relative Constitution zukomme :



dafs sie also nicht Normalbuttersäure oder Aethylessigsäure, sondern Isobuttersäure oder Dimethylessigsäure sein müsse. Eben so hatte Erlenmeyer nachgewiesen, dafs die durch Oxydation des Gährungsbutylalkohols entstandene Säure Isobuttersäure ist.

Die Anfangs von Erlenmeyer ***) ausgesprochene Vermuthung, dafs die Gährungsbuttersäure von Pelouze und Gélis auch Isobuttersäure sei, hat sich nicht bestätigt.

Morkownikoff †) hat die durch Gährung der milchsauren Salze entstandene Säure einer vergleichenden Untersuchung mit der Isobuttersäure aus Pseudopropylcyanür unterworfen und gefunden, dafs die beiden Säuren in manchen Eigenschaften erhebliche Verschiedenheiten zeigen, so dafs man die Gährungsbuttersäure als Isomere der Isobuttersäure anzusehen gezwungen ist.

---

*) Zeitschrift für Chemie 1864, 651.

**) Daselbst 1865, 107.

***) Daselbst 1864, 653.

†) Daselbst 1865, 107 und Ann. Chem. Pharm. **136**, 361.

Und da nach unseren heutigen Erfahrungen nur zwei Carbonsäuren von der Zusammensetzung $C_4H_8O_2$ existiren können, so mufs die Gährungsbuttersäure Aethylessigsäure oder Normalbuttersäure sein.

Es war nun von grofsem Interesse, die bekannten Buttersäuren verschiedenen Ursprungs auf ihre Constitution zu untersuchen resp. zu ermitteln, welche Normal- und welche Isobuttersäure sind.

Wiewohl die von Morkownikoff angegebenen Unterschiede der beiden isomeren Säuren im spec. Gewicht, im Siedepunkt und in der Löslichkeit in Wasser, sowie die Differenzen in der Form und in dem Verhalten der Silber-, Kalk- und Bleisalze schon ausreichend sind, um eine Buttersäure als Normal- oder Isosäure zu bestimmen, wenn man über gröfsere Quantitäten zu verfügen hat, so schien es doch wünschenswerth, noch einige durch Zahlen ausdrückbare Unterschiede aufzusuchen, welche die Identificirung der betreffenden Säure möglich machen, wenn nur kleinere Mengen zu Gebot stehen.

Ich fand solche Unterschiede hauptsächlich in den Löslichkeitsverhältnissen der leicht darzustellenden Kalk- und Silbersalze.

Da ich einerseits keine synthetisch erzeugte, sondern durch Oxydation von Gährungsbutylalkohol erhaltene Isobuttersäure, andererseits keine selbst dargestellte, sondern von Merck in Darmstadt bezogene Normalbuttersäure als Vergleichsobjecte benutzte, so erschien es zweckmäfsig, diese selbst einer genauen Untersuchung zu unterwerfen.

Normalbuttersäure.

Die Normalbuttersäure, welche mir zur Untersuchung diente, destillirte zwischen 130 und 172° bei 715 MM. Barometerstand. Durch häufig wiederholte fractionirte Destillation der mit Phosphorsäureanhydrid vollkommen entwässerten

Flüssigkeit wurde eine Säure gewonnen, deren Siedepunkt zwischen 157 und 160° bei 716 MM. Barometerstand lag, und welche sowohl nach den Resultaten der Elementaranalyse, als auch nach den Silberbestimmungen in drei durch fractionirte Sättigung mit kohlensaurem Silber erhaltenen Silbersalzen reine Buttersäure war.

0,1273 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,2545 Kohlensäure und 0,1070 Wasser.

	Theorie		Versuch
C_4	48	54,54	54,51
H_8	8	9,09	9,26
O_2	32	36,37	—
	88	100,00.	

Silbersalze.

I. Krystallisation. 0,2215 Grm. Substanz gaben geglüht 0,1225 Ag*).

II. Krystallisation. 0,1745 Grm. Substanz gaben geglüht 0,0970 Ag.

III. Krystallisation. 0,1615 Grm. Substanz gaben geglüht 0,0895 Ag.

	Theorie	Versuch		
	$C_4H_7AgO_2$	I.	II.	III.
Ag	55,38	55,30	55,58	55,41.

Die Säure stellte in diesem reinen Zustande ein farbloses, leicht bewegliches, der Essigsäure ähnlich riechendes, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbares Liquidum dar.

Oxydation der Normalbuttersäure.

Da ich in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Erlenmeyer**) früher nachgewiesen habe, dafs die Isobuttersäure durch Oxy-

*) Pelouze und Gélis geben an, dafs beim Glühen des Salzes unter der Silberschicht stets etwas Kohle zurückbleibt, so dafs man genöthigt sei, bei einer genauen Bestimmung nochmals in Salpetersäure zu lösen.

Ich habe mich zu wiederholten Malen überzeugt, dafs das Salz keine Spur von Kohle abscheidet, wenn man zuerst vorsichtig mit einer kleinen Flamme erhitzt; bei allen Versuchen bekam ich eine vollkommen klare Lösung in Salpetersäure.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 898.

dation vollständig in Essigsäure, Kohlensäure und Wasser zerfällt, die Normalbuttersäure dagegen nach den Untersuchungen von Veiel*) Buttersäureäthyl- resp. Propylester liefern soll, so schien es mir der Mühe werth, die Oxydationsversuche mit der Normalbuttersäure unter denselben Bedingungen wie bei der Isobuttersäure zu wiederholen.

Es zeigte sich hierbei, dafs die beiden Säuren sich in den Oxydationsproducten nicht unterscheiden, und dafs ein Unterschied nur in der gröfseren oder geringeren Leichtigkeit besteht, mit der die Säure von dem Oxydationsgemisch angegriffen wird.

Die Normalbuttersäure scheint viel schwerer oxydirt zu werden, als die Isobuttersäure.

Von esterartigen Verbindungen habe ich weder bei Ueberschufs der Säure, noch bei Ueberschufs des Oxydationsgemisches etwas wahrnehmen können.

Erster Versuch (Buttersäure im Ueberschufs).

2 Grm. Buttersäure wurden mit 30 CC. einer 8 procentigen Chromsäurelösung während 10 Stunden auf 130 bis 150° erhitzt. Die Farbe der Flüssigkeit war von rothbraun in schmutzigbraun übergegangen.

Beim Oeffnen der Röhre war nur ein sehr schwacher Druck bemerkbar.

Die Flüssigkeit wurde mit Wasser destillirt und aus dem Destillat mit kohlensaurem Silber ein Silbersalz dargestellt. Dasselbe hatte vollständig die Form und Zusammensetzung des normalbuttersauren Silbers.

0,3060 Grm. Substanz gaben geglüht 0,1710 Ag = 55,88 pC. Ag (berechnet 55,38 pC.).

Zweiter Versuch (Chromsäure im Ueberschufs).

0,2850 Grm. Buttersäure wurden im zugeschmolzenen Rohr 38 Stunden mit 20 CC. 8 procentiger Chromsäurelösung auf 170 bis 240° erhitzt.

---

*) Ann. Chem. Pharm. **148**, 167.

Die Farbe der Flüssigkeit war schmutziggrün geworden. Die Kohlensäure wurde beim Oeffnen der Röhre bestimmt. Es hatten sich im Ganzen (die Röhre wurde mehrmals geöffnet und wieder zugeschmolzen) 0,202 Grm. Kohlensäure gebildet. Das aus dem Destillat erhaltene Silbersalz hatte die Form eines Gemenges von essigsaurem und buttersaurem Silber.

0,1285 Grm. Substanz gaben geglüht 0,0805 Ag = 62,64 pC. Ag.

Ein dritter Versuch

wurde ganz auf dieselbe Weise wie der vorhergehende angestellt.

0,1995 Grm. Buttersäure gaben mit 20 CC. Chromsäurelösung während 72 Stunden auf 170 bis 240° erhitzt nach und nach 0,150 Kohlensäure.

Die Flüssigkeit war dabei vollständig grün geworden, und ein Silbersalz, welches aus dem Destillat erhalten wurde, zeigte die Form und Zusammensetzung des essigsauren Silbers.

0,1115 Grm. Substanz gaben geglüht 0,0715 Ag = 64,12 pC. Ag.

Ein vierter Versuch

wurde ebenfalls unter den gleichen Bedingungen wie der dritte ausgeführt. 0,219 Grm. Buttersäure mit 20 CC. Chromsäurelösung während 72 Stunden auf 170 bis 240° erhitzt lieferten 0,232 Kohlensäure. Die Silberbestimmung des Silbersalzes der abdestillirten Säure ergab nur essigsaures Silber.

0,1560 Grm. Substanz gaben geglüht 0,1010 Ag = 64,74 pC. Ag.

1 Molec.-Gewicht Buttersäure = 88 liefert bei vollständiger Oxydation zu Essigsäure und Kohlensäure 2 Molec.-Gewichte Kohlensäure = 88, also 100 pC.

	II.	III.	IV.
Erhalten wurden	71	75	106 pC.

Salze der Normalbuttersäure.

Normalbuttersaures Silber, $Ag.C_4H_7O_2$.

Dasselbe wurde durch Sättigen der reinen Säure mit kohlensaurem Silber dargestellt. Es krystallisirt beim Erkalten einer heifs gesättigten Lösung in dendritenartig gruppirten Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten in monoklinoëdrischen Prismen. Ist dagegen die Säure nicht ganz rein, enthält sie z. B. Essigsäure, so bilden sich unter dem Mikroscop be-

trachtet moosartige Verzweigungen, welche zu Kugeln gruppirt erscheinen. War die Säure dagegen mit einer höheren Homologen verunreinigt, so bilden sich mehr warzige Formen.

Das Salz ist ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich, dagegen löst es sich leichter in heifsem Wasser auf, auch in freie Säure enthaltendem Wasser ist es löslicher.

100 Theile Wasser von 16° lösen 0,413 Theile Salz; im Mittel aus zwei Versuchen:

I. 10,956 Grm. Flüssigkeit gaben 0,0329 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,410 Theile Salz.

II. 12,954 Grm. Flüssigkeit gaben 0,0395 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,416 Theile Salz.

Normalbuttersaurer Kalk, $Ca\begin{matrix}C_4H_7O_2\\C_4H_7O_2\end{matrix} + H_2O$.

Der normalbuttersaure Kalk krystallisirt nach Chevreul in sehr dünnen, vollkommen durchsichtigen Prismen oder Nadeln. Die Eigenschaft des Kalksalzes, beim Erwärmen seiner kalt gesättigten Lösung auszukrystallisiren, hatte schon Chevreul beobachtet. Er hatte das Experiment, welches grofses Erstaunen erregte, in der Weise ausgeführt, dafs er die Lösung in einer zugeschmolzenen Röhre allmälig erhitzte, wobei die Lösung vollständig erstarrte. Beim Erkalten lösten sich die Krystalle vollständig wieder auf. Pelouze und Gélis bestätigten diese Erscheinung. Beim Sieden solle sich beinahe die ganze Masse in durchsichtigen Prismen ausscheiden, welche leicht ihr Krystallwasser verlieren.

Morkownikoff hat aber vielmals bei unter verschiedenen Bedingungen wiederholten Versuchen die schuppigen Krystalle erhalten, die, unter dem Mikroscop beobachtet, den beim freiwilligen Abdampfen gebildeten ähnlich erscheinen. „In diesem letzten Falle bilden sich dünne, rechtwinkelig prismatische Blättchen, welche kein Krystallwasser enthalten.“

Ich habe diese Versuche wiederholt und folgende Resultate erhalten: Die Lösung des Kalksalzes, durch Sättigen der in Wasser gelösten Säure mit kohlensaurem Kalk erhalten, setzte bei freiwilliger Verdunstung rhombische Blättchen ab, welche an der Luft und über Schwefelsäure unverändert bleiben, aber 1 Molecul Krystallwasser enthalten, das sie bei 100° verlieren. Die Form der Krystalle beim Ausscheiden in der Wärme fand ich mit den Angaben von Pelouze und Gélis übereinstimmend. Es sind keilförmige rhombische Prismen, welche sich besonders beim Beginn ihrer Bildung in einer Glasröhre, die man allmälig im Wasserbad erhitzt, leicht als solche erkennen lassen *). Ist die Masse vollständig erstarrt, so sieht allerdings das Salz schuppig aus, eben so wenn man die Krystalle in einem offenen Gefäfs ausscheidet.

Eine nicht ganz gesättigte Lösung scheidet erst dann Krystalle aus, wenn man vorher die überschüssige Menge Wasser durch Abdampfen entfernt hat, und zwar reichen schon geringe Mengen Wasser hin, die Ausscheidung zu verhindern.

Die auf verschiedene Art ausgeschiedenen Krystalle enthalten alle 1 Molecul Krystallwasser.

I. 0,752 Grm. Substanz verloren bei 100° getrocknet 0,060 Wasser.
0,394 Grm. Substanz gaben stark geglüht 0,096 Kalk.

II. 0,955 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,076 Wasser.
0,2965 Grm. Substanz gaben geglüht 0,072 Kalk.

III. 0,2555 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,0195 Wasser.

IV. 0,251 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,020 Wasser.

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
$C_8H_{14}O_4$	174	75,00	—	—	—	—
Ca	40	17,24	17,38	17,33	—	—
H_2O	18	7,75	7,97	7,95	7,63	7,96
	232	100,00.				

*) Die Krystalle fangen bei 30° schon an sich abzuscheiden.

Nr. I und II sind Krystalle, welche beim freiwilligen Verdunsten in einer offenen Schale erhalten wurden. Nr. III wurde aus einer kalt gesättigten Lösung im Rohre beim Erwärmen auf 30 bis 40° und Nr. IV in offener Schale beim Erhitzen auf dem Wasserbade ausgeschieden.

Nach Chevreul lösen 100 Theile Wasser bei 15° 17,58 Theile wasserfreies Salz oder 19,06 Theile krystallisirtes.

Nach meinen Beobachtungen lösen im Mittel von zwei Versuchen 100 Theile Wasser bei 22° 18,1 Theile wasserfreies oder 19,61 Theile krystallisirtes Salz auf *).

I. 3,847 Theile Flüssigkeit gaben 0,154 CaO; 100 Theile Wasser lösen 19,9 Theile Salz.

II. 1,976 Theile Flüssigkeit gaben 0,0772 CaO; 100 Theile Wasser lösen 19,32 Theile Salz.

Normalbuttersaurer Strontian, $Sr\begin{matrix}C_4H_7O_2\\C_4H_7O_2\end{matrix} + H_2O$.

Derselbe wurde eben so wie das Kalksalz durch Sättigen der freien Säure mit reinem kohlensaurem Strontian dargestellt. Er krystallisirt, wenn auch wegen seiner grofsen Löslichkeit nur langsam, beim freiwilligen Verdunsten in abgeplatteten durchsichtigen Prismen des monoklinoëdrischen Systems.

Die Krystalle enthalten wie das Kalksalz 1 Molecul Krystallwasser. An der Luft bleiben sie unverändert.

I. 0,350 Grm. Substanz verloren bei 100° getrocknet 0,0265 Wasser.
0,191 Grm. Substanz gaben geglüht 0,0985 kohlensauren Strontian.

II. 0,4167 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,0247 Wasser.
0,4167 Grm. Substanz gaben geglüht 0,2186 kohlensauren Strontian.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
$C_8H_{14}O_4$	174,0	62,23	—	—
Sr	87,6	31,33	30,57	31,12
H_2O	18,0	6,43	7,57	5,92
	279,6	100,00.		

*) In der Folge sind alle Löslichkeitsbestimmungen auf die Salze mit Krystallwasser berechnet.

Nach Chevreul lösen 100 Theile Wasser von 4° 33,34 Theile trockenes Salz oder 35,6 Theile krystallisirtes.

Nach meinen Versuchen lösen 100 Theile Wasser

I. von 20° 39,2 Theile Salz.

II. von 22° 40,2 Theile Salz.

I. 2,435 Grm. Lösung gaben 0,3616 $SrCO_3$; 100 Theile Wasser lösen 39,2 Theile Salz.

II. 1,964 Grm. Lösung gaben 0,333 $SrCO_3$; 100 Theile Wasser lösen 40,2 Theile Salz.

Normalbuttersaures Zink, $Zn\begin{matrix}C_4H_7O_2\\C_4H_7O_2\end{matrix} + 2H_2O$.

Es wurde ebenfalls schon von Chevreul dargestellt und beschrieben. Krystallisirt in durchsichtigen abgeplatteten Prismen des monoklinoëdrischen Systems. Es verwittert leicht an der Luft und wird dadurch matt und undurchsichtig.

Seine Eigenschaft, sich in wässeriger Lösung beim Erwärmen zu zersetzen und ein basisches Salz abzuscheiden, hat ebenfalls Chevreul schon erwähnt.

Ueber Schwefelsäure verliert es vollständig sein Krystallwasser, bei 100° geht allmälig Buttersäure fort.

Nach Laroque *) schmilzt das krystallisirte Salz bei 100°, das entwässerte bei 140°. Ich konnte diesen Unterschied nicht beobachten. Das krystallisirte Salz verwitterte ohne zu schmelzen und erst bei stärkerem Erhitzen gegen 150° fängt es an zu schmelzen, was am Besten beim Erhitzen über der Lampe in einem Rohre zu bemerken ist.

I. 0,424 Grm. Substanz gaben über Schwefelsäure 0,0555 Wasser.
0,272 Grm. Substanz gaben 0,081 Zinkoxyd.

II. 0,513 Grm. Substanz gaben über Schwefelsäure 0,0675 Wasser.
0,587 Grm. Substanz gaben 0,1744 Zinkoxyd.

---

*) Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1847 u. 1848, 555.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
$C_8H_{14}O_4$	174	63,27	—	—
Zn	65	23,63	23,89	23,83
$2H_2O$	36	13,09	13,08	13,15
	275	100,00.		

100 Theile Wasser von 16° lösen 10,7 Theile des Salzes im Mittel von drei Versuchen.

I. 2,537 Grm. Lösung gaben 0,0717 ZnO; 100 Theile Wasser lösen 10,6 Theile Salz.

II. 4,827 Grm. Lösung gaben 0,137 ZnO; 100 Theile Wasser lösen 10,6 Theile Salz.

III. 3,548 Grm. Lösung gaben 0,103 ZnO; 100 Theile Wasser lösen 10,9 Theile Salz.

Normalbuttersaurer Isobutylester, $\begin{matrix} CH_3-CH_2-CH_2-CO \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2 \quad >O.$

Derselbe wurde durch Zusammenbringen gleicher Gewichtstheile Normalbuttersäure, Isobutylalkohol und concentrirter Schwefelsäure dargestellt.

Schon bei 100° findet ziemlich bedeutende Entwickelung von schwefliger Säure statt und wurde daher das Gemenge bei 60 bis 70° circa 12 Stunden lang digerirt.

Der mit Chlorcalcium getrocknete Ester zeigte einen Siedepunkt von 150 bis 153° (uncorrigirt) bei 722 MM.

Er stellte so eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem ätherischem Geruch dar.

Des spec. Gewicht wurde gefunden :

bei 0° = 0,87980
bei 16° = 0,86635
bei 98,44° = 0,81838

auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Resultaten :

I. 0,2144 Grm. Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0,5252 Kohlensäure und 0,2207 Wasser.

II. 0,2149 Grm. Substanz lieferten 0,5244 Kohlensäure und 0,2191 Wasser.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_8	96	66,67	66,79	66,54
H_{16}	16	11,11	11,42	11,30
O_2	32	22,22	—	—
	144	100,00.		

Isobuttersäure.

Zur Darstellung derselben wurde der gewöhnliche Gährungsbutylalkohol verwendet.

Nachdem durch Fractioniren aus dem von Dr. L. Marquart in Bonn bezogenen Alkohol ein Product abgeschieden war, welches einen constanten Siedepunkt von 106 bis 107° zeigte, und welches sich auch durch die Elementaranalyse *) als reiner Butylalkohol erwies, wurde derselbe mit einer 8 procentigen Chromsäurelösung (118 Grm. saures chromsaures Kali und 167 Grm. englische Schwefelsäure zu 1 Liter verdünnt) in einem grofsen Kolben am aufsteigenden Kühler oxydirt.

In das noch 50° warme Oxydationsgemisch wurde der Alkohol nach und nach einfliefsen gelassen. Die Reaction trat sogleich ein, zuletzt wurde sie durch Erwärmen unterstützt.

Es entwickelte sich etwas Kohlensäure neben einem eigenthümlichen aldehyd- oder acetonartig riechenden Körper. Dieser trat jedoch in so geringer Menge auf, dafs er sich weder durch die Reaction mit Silberammoniak, noch mit saurem schwefligsaurem Natron constatiren liefs.

*) 0,1364 Grm. Suhstanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,3216 CO_2 und 0,1716 H_2O.

	Theorie		Versuch
C_4	48	64,86	64,30
H_{10}	10	13,51	13,97
O	16	21,62	—
	74	100,00.	

Nachdem die Oxydation beendigt war, wurde die Flüssigkeit ungefähr bis zur Hälfte abdestillirt, das saure Destillat wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt, abgedampft und aus der concentrirten Salzlösung die Isobuttersäure mittelst Schwefelsäure abgeschieden.

Die ausgeschiedene ölige Säure wurde von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, zuerst mit entwässertem Glaubersalz und hierauf mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet und dann fractionirt destillirt.

Durch häufiges Wiederholen der fractionirten Destillation gelang es, ein Product zu erhalten, welches den Siedepunkt 149 bis 151° bei 718 MM. (uncorrig.) zeigte.

Die Silberbestimmung in mehreren durch fractionirte Sättigung mit kohlensaurem Silber erhaltenen Silbersalzen, sowie auch das Resultat der Elementaranalyse zeigten, dafs dieselbe reine Isobuttersäure war.

I. Krystallisation. 0,306 Grm. Silbersalz gaben geglüht 0,1695 Ag.
II. Krystallisation. 0,4115 Grm. Silbersalz gaben geglüht 0,228 Ag.
III. Krystallisation. 0,347 Grm. Substanz gaben geglüht 0,1935 Ag.

	Theorie $C_4H_7AgO_2$	Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
Ag	55,38	55,39	55,40	55,76

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_4	48	54,54	54,46
H_8	8	9,09	9,13
O_2	32	36,37	—
	88	100,00.	

0,1445 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,2885 Kohlensäure und 0,1190 Wasser.

Oxydation der Isobuttersäure.

Wie ich in Gemeinschaft mit Prof. Erlenmeyer schon nachgewiesen habe, wird die Isobuttersäure bei der Oxydation

mit Chromsäuregemisch vollständig in Kohlensäure, Essigsäure und Wasser zerlegt.

Bei einem Versuch wurden 98,4 pC., bei einem zweiten 100,4 pC. Kohlensäureanhydrid erhalten und die im Destillat enthaltene Säure wurde durch Ueberführung in Silbersalz als reine Essigsäure bestimmt.

Isobuttersaures Silber, $AgC_4H_7O_2$.

Dasselbe krystallisirt beim Erkalten heifs gesättigter Lösungen, wie schon Morkownikoff beobachtete, in durchsichtigen tafelförmigen Blättchen.

Bei Gegenwart von Essigsäure erhält man eigenthümlich verzweigte Schuppen.

Aus einer Lösung eines Gemenges von normalbuttersaurem und isobuttersaurem Silber krystallisirt (unter dem Mikroscop betrachtet) zuerst das Salz der Normalsäure heraus und erst zuletzt erscheinen die Blättchen des isobuttersauren Silbers. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

100 Theile Wasser von 16° lösen 0,928 Theile des Salzes im Mittel von 2 Versuchen.

I. 12,885 Grm. Lösung gaben 0,0875 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,931 Theile Salz.

II. 11,200 Grm. Lösung gaben 0,0754 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,925 Theile Salz.

Isobuttersaurer Kalk, $Ca\begin{matrix}C_4H_7O_2\\C_4H_7O_2\end{matrix} + 5\,H_2O$.

Die Krystallform sowie die Zusammensetzung fand ich mit den Angaben Morkownikoff's übereinstimmend.

Sowohl die aus heifser Lösung auskrystallisirten mikroscopisch feinen Nadeln, als auch die bei freiwilliger Verdunstung erhaltenen gröfseren Krystalle gehören dem monoklinischen System an und haben auch beide gleiche Zusammensetzung. Die Krystalle verwittern mit der Zeit.

Bei 100° sowie auch über Schwefelsäure verlieren sie ihr Krystallwasser vollständig.

I. Gröfsere Krystalle durch freiwillige Verdunstung erhalten.
0,5345 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,1575 Wasser.
0,365 Grm. Substanz gaben stark geglüht 0,069 Kalk.

II. Feine Nadeln aus heifser Lösung beim Erkalten abgeschieden.
0,3265 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,0955 Wasser.
0,232 Grm. Substanz gaben stark geglüht 0,0435 Kalk.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
$C_8H_{14}O_4$	174	57,23	—	—
Ca	40	13,15	13,47	13,36
$5H_2O$	90	29,60	29,46	29,24
	304,0	100,00.		

100 Theile Wasser von 18° lösen im Mittel von zwei Bestimmungen 86,0 Theile des Salzes.

2,4395 Grm. Lösung gaben 0,1185 Kalk; 100 Theile Wasser lösen 35,7 Theile Salz.

1,363 Grm. Lösung gaben 0,0670 Kalk; 100 Theile Wasser lösen 36,4 Theile Salz.

Isobuttersaurer Strontian, $Sr\begin{matrix}C_4H_7O_2\\C_4H_7O_2\end{matrix} + 5H_2O$.

In Zusammensetzung und Krystallform stimmt das Strontiansalz mit dem Kalksalz überein.

Die heifse Lösung scheidet beim Erkalten ebenfalls die feinen mikroscopischen Nadeln aus. Auch das Verhalten über Schwefelsäure und an der Luft ist dasselbe wie beim Kalksalz.

I. Grofse Krystalle beim freiwilligen Verdunsten erhalten.
0,5625 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,1425 Wasser.
0,476 Grm. Substanz gaben geglüht 0,200 kohlensauren Strontian.

II. 0,612 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,155 Wasser.

III. Feine Nadeln aus heifser Lösung durch Abkühlen abgeschieden.
0,5315 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,1375 Wasser.
0,5675 Grm. Substanz gaben geglüht 0,237 kohensauren Strontian.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
$C_8H_{14}O_4$	174,0	49,48	—	—	—
Sr	87,6	24,91	24,93	—	24,77
$5H_2O$	90,0	25,59	25,33	25,32	25,87
	351,6	100,00.			

100 Theile Wasser lösen bei 17° 44,1 Theile des Salzes im Mittel aus zwei Versuchen.

I. 3,219 Grm. Lösung gaben 0,4105 $SrCO_3$; 100 Theile Wasser lösen 43,6 Theile Salz.

II. 2,743 Grm. Lösung gaben 0,3545 $SrCO_3$; 100 Theile Wasser lösen 44,6 Theile Salz.

Isobuttersaures Zink, $Zn\begin{matrix}C_4H_7O_2\\C_4H_7O_2\end{matrix} + H_2O$.

Dasselbe läfst sich nur bei Zusatz von überschüssiger Säure krystallisirt erhalten. Es krystallisirt dann in feinen monoklinoëdrischen Prismen; löst man diese in Wasser, so krystallisiren sie in Wärzchen, welche sich erst auf Zusatz von Säure wieder vollständig lösen. Die Prismen verwittern sehr leicht und verlieren Säure. Einmal getrocknet lösen sie sich nicht mehr vollständig in Wasser.

Beim Kochen zersetzt sich die Lösung sehr rasch, unter Bildung eines basischen Salzes.

I. 0,3275 Grm. Substanz verloren über Schwefelsäure 0,022 Wasser.

I. 0,285 Grm. Substanz gaben 0,090 ZnO.

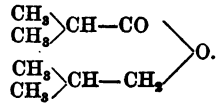
II. 0,2424 Grm. Substanz gaben 0,0775 ZnO.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
$C_8H_{14}O_4$	174	67,70	—	—
Zn	65	25,20	25,33	25,61
H_2O	18	7,00	6,72	—
	257	100,00.		

100 Theile Wasser lösen bei 19,5° 17,3 Theile des Salzes im Mittel aus zwei Versuchen.

I. 1,1564 Grm. Lösung gaben 0,0544 ZnO; 100 Theile Wasser lösen 17,5 Theile Salz.

II. 2,745 Grm. Lösung gaben 0,1263 ZnO; 100 Theile Wasser lösen 17,1 Theile Salz.

Isobuttersaurer Isobutylester, 

Dieser Ester wurde in gleicher Weise dargestellt, wie der normalbuttersaure Isobutylester. Im Geruch ist kein grofser Unterschied.

Der Siedepunkt wurde bei 144 bis 147° (uncorrig.) unter 722 MM. Druck gefunden.

Spec. Gewicht bei 0° = 0,87519
bei 15° = 0,86064
bei 98,4° = 0,81192

bezogen auf Wasser derselben Temperatur.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen *):

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_8	96	66,67	66,62	66,53
H_{16}	16	11,11	11,31	11,46
O_2	32	22,22	—	—
	144	100,00.		

Der besseren Uebersicht wegen seien die bisher mitgetheilten Resultate in einer Tabelle kurz zusammengestellt:

---

*) I. 0,2334 Grm. Substanz gaben 0,5703 CO_2 = 0,2379 H_2O.
II. 0,2068 Grm. Substanz gaben 0,5048 CO_2 = 0,2133 H_2O.

	Normalbuttersäure.	*Isobuttersäure.*
Siedepunkt.	157-160° bei 716 MM. (uncorrig.)	149-151° bei 718 MM. (uncorrig.)
Silbersalz, Zusammensetzung	$AgC_4H_7O_2$.	Ebenso.
Krystallform	Dendritenartig gruppirte Nädelchen.	Tafelförmige Blättchen.
100 Th. Wasser lösen	bei 16° 0,413 Theile	bei 16° 0,928 Theile.
Kalksalz, Zusammensetzung	$C_4H_7O_2Ca + H_2O$. $C_4H_7O_2$	$C_4H_7O_2Ca + 5H_2O$. $C_4H_7O_2$
Krystallform.	Rhombische Blättchen beim freiwilligen Verdunsten. Keilförmig rhombische Prismen b. Erwärmen auf 30-40°.	Monoklinoëdrische Nadeln.
100 Th. Wasser lösen	bei 22° 19,61 Theile	bei 18° 36,0 Theile.
Strontiansalz, Zusammensetzung.	$C_4H_7O_2Sr + H_2O$. $C_5H_7O_2$	$C_4H_7O_2Sr + 5H_2O$. $C_4H_7O_2$
Krystallform.	Abgeplattete monoklinoëdrische Prismen.	Monoklinoëdrische Nadeln.
100 Th. Wasser lösen	bei 20° 39,2 Theile bei 22° 40,2 Theile	bei 17° 44,1 Theile.
Zinksalz, Zusammensetzung.	$C_4H_7O_2Zn + 2H_2O$. $C_4H_7O_2$	$C_4H_7O_2Zn + H_2O$. $C_4H_7O_2$
Krystallform.	Monoklinoëdrische Prismen.	Monoklinoëdrische Prismen.
100 Th. Wasser lösen	bei 16° 10,7 Theile	bei 19,5° 17,3 Theile.
Isobutylester, Siedepunkt.	150-153° bei 722 MM. Barom.	144-147° bei 722 MM. Barom.
Spec. Gewicht.	bei 0° 0,87980. 16° 0,86635. 98,4° 0,81838.	0,87519. 0,86064. 0,81192.

Nachdem ich so das Verhalten der beiden Säuren und ihrer Salze *) so genau kennen gelernt hatte, um mit Sicherheit bestimmen zu können, ob eine gegebene Säure Normal- oder Isosäure ist, habe ich folgende Buttersäuren verschiedenen Ursprungs in dieser Richtung untersucht.

I. Die Buttersäure aus der Kuhbutter.

II. Die Buttersäure, welche bei der Oxydation des Coniins erhalten wird.

III. Die Buttersäure aus Johannisbrod.

I. *Buttersäure aus der Kuhbutter.*

Chevreul stellte bekanntlich die Säuren der Kuhbutter dadurch dar, dafs er die Butter mit Kalilauge verseifte, die erhaltene Seife mit Weinsäure zersetzte und die löslichen Fettsäuren durch Auskneten mit Wasser trennte.

Lerch hatte diese Methode etwas abgeändert, da die Ausbeute besonders an höheren Fettsäuren ziemlich unbefriedigend ist. Er destillirte nach der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure die flüchtigen Säuren ab.

Beide stimmen darin überein, dafs sie die erhaltenen Säuren an Baryt binden und durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Salze trennen. Allein auch diese Methode ist umständlich und zeitraubend.

Ich suchte daher einen näheren Weg einzuschlagen, zumal ich ja nur die Gewinnung der Buttersäure im Auge hatte.

Ein Versuch, die Butter direct mit Kalk zu verseifen und daraus die löslichen Salze mit Wasser auszuziehen, gab kein günstiges Resultat. Ich verseifte daher die Butter auf die gewöhnliche Weise mit Kalilauge und zersetzte hierauf die

*) In dem Silbersalz besitzt man namentlich vermöge der grofsen Löslichkeitsdifferenz und der charakteristischen Verschiedenheit in der Krystallform des normal- und isobuttersauren Silbers ein einfaches und sicheres Mittel, um beide Säuren selbst bei sehr geringen Quantitäten von einander zu unterscheiden.

erhaltene Butterseife mit Chlorcalcium. Es schied sich hierbei ein käsiger Niederschlag ab, welcher sich leicht durch Abpressen trennen liefs.

Die klar filtrirte Flüssigkeit wurde nun eingedampft.

Bei zunehmender Concentration schied sich neben Kochsalz eine schwammige Salzmasse aus, welche sich beim Erkalten zum Theil wieder löste.

Die Salzmasse wurde nun von dem Kochsalz von Zeit zu Zeit abgenommen und von demselben durch die nöthige Menge Wasser getrennt.

Zuletzt schieden sich beim weiteren Eindampfen perlmutterglänzende Blättchen ab, welche aber nie frei von Kochsalz erhalten werden konnten.

Sie wurden daher mit dem Rest der Mutterlauge und den früher abgeschiedenen Salzen vereinigt, mit Salzsäure zerlegt und die abgeschiedene Säure, welche den Geruch nach Capronsäure in hervorragendem Mafse zeigte, durch Schütteln mit Aether von der sauren Salzlösung getrennt.

Nachdem der letztere durch Destillation entfernt war, wurde die Säure mit Wasser der Destillation unterworfen, wobei sie sich zum Theil in demselben löste.

Die Trennung der im wässerigen Destillat enthaltenen Säuren wurde durch fractionirtes Sättigen mit kohlensaurem Silber ausgeführt.

I. Krystallisation. Die Krystalle zeigten unter dem Mikroscop die Form von Wärzchen; ein Gemenge von butter- und capronsaurem Silber zeigte die gleiche Krystallisation.

0,1075 Grm. Silbersalz gaben geglüht 0,054 Ag = 50,23 pC. Silber.

Der Silbergehalt in capronsaurem Silber beträgt 48,43 pC.

Der Silbergehalt in buttersaurem Silber beträgt 55,38 pC.

II. Krystallisation. Die Krystalle waren Dendriten, welche mit Wärzchen bedeckt erschienen.

0,2235 Grm. Silbersalz gaben geglüht 0,1225 Ag = 54,80 pC. Silber.

III. Krystallisation. Die Krystalle zeigten vollständig die Form des normalbuttersauren Silbers.

0,1380 Grm. Silbersalz gaben 0,0765 Ag = 55,43 pC. Silber.

Eine Löslichkeitsbestimmung, welche mit dieser Fraction ausgeführt wurde, ergab:

100 Theile Wasser von 16° lösen 0,412 Theile Silbersalz im Mittel aus drei Bestimmungen.

I. 19,576 Grm. Lösung gaben 0,0578 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,403 Theile Salz.

II. 15,007 Grm. Lösung gaben 0,0463 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,421 Theile Salz.

III. 17,958 Grm. Lösung gaben 0,0544 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,413 Theile Salz.

Aus diesen Thatsachen, aus der Eigenschaft des Kalksalzes sich beim Erwärmen der kalt gesättigten Lösung abzuscheiden, sowie aus der Form und der Löslichkeit des Silbersalzes in Wasser ergiebt sich unzweifelhaft, dafs die Buttersäure, welche in der Butter als Glycerid enthalten ist, Normalbuttersäure ist.

II. *Buttersäure aus Coniin.*

Wie schon in der Einleitung erwähnt, hatte zuerst Blyth unter den Oxydationsproducten des Coniins mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Buttersäure aufgefunden.

Durch die in der neuesten Zeit gelungene Synthese des Coniins von Schiff*) gewann die Frage, ob dieses Oxydationsproduct Normal- oder Isobuttersäure ist, ein erneutes Interesse.

Schiff hatte durch Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf Normalbutylaldehyd neben höher condensirten Producten eine Basis erhalten, welche durch Zusammentritt von 2 Mol. Butylaldehyd entsteht und welche er Dibutyraldin $C_8H_{17}NO$ nannte.

Wurde das Chlorplatinat dieser Base auf 140 bis 150° erhitzt, so verlor es Wasser und entwickelte einen betäubenden Geruch nach Coniin.

---

*) Ann. Chem. Pharm. **152**, 352.

Durch Zersetzung dieses Salzes mit Schwefelwasserstoff und Abscheidung der freien Basé durch concentrirte Kalilauge wurden ölige Producte erhalten, welche alle Eigenschaften, namentlich auch die physiologische Wirkung des Coniins im höchsten Grade besafsen.

Das auf diese Weise erhaltene künstliche Coniin unterschied sich jedoch in einigen Reactionen von dem natürlichen, aus Conium dargestellten Coniin.

So war z. B. das Platinsalz weniger löslich, die violette Färbung mit Goldchlorid trat langsamer ein, eben so die Fällung von Silberoxyd aus salpetersaurem Silber, auch wurde beim Verdunsten mit concentrirter Salzsäure nur eine grünblaue, statt einer indigoblauen Färbung wie beim natürlichen Coniin erhalten.

Diese Abweichungen können, wie schon Schiff hervorhob, theils in einer Unreinheit des Präparats, theils in der Art und Weise, wie der Stickstoff des Ammoniaks bei der Verkettung der beiden Butylaldehyde wirkt, theils auch in einer Isomerie des Radicals C_4H_8 ihren Grund haben.

Jedenfalls ist die Identität des synthetisch erhaltenen Coniins mit dem natürlichen noch nicht ganz sicher gestellt.

Um über eine etwaige Isomerie in den Kohlenstoffradicalen ins Klare zu kommen, habe ich die aus dem natürlichen Coniin erhaltene Buttersäure näher untersucht.

6,5 Grm. Coniin wurden mit 8procentiger Chromsäurelösung am aufsteigenden Kühler 6 Stunden lang erhitzt. Es entwickelte sich hierbei ziemlich viel Kohlensäure.

Der Inhalt des Kolbens wurde hierauf mit Wasserdampf destillirt; der Geruch des Destillats war der bekannte der Normalbuttersäure.

Aus dem Destillat wurden durch fractionirte Fällung mit kohlensaurem Silber zwei Silbersalze dargestellt.

I. Fraction. 0,223 Grm. Salz gaben 0,1235 Ag = 55,38 pC. Silber.

II. Fraction. 0,1845 Grm. Salz gaben 0,1060 Ag = 56,91 pC. Silber.

Die erste Krystallisation des Silbersalzes zeigte die charakteristische Form des normalbuttersauren Silbers, die zweite diejenige, welche durch eine geringe Beimengung von essigsaurem Silber hervorgebracht wird.

Eine Löslichkeitsbestimmung ergab überdiefs noch die Löslichkeit des normalbuttersauren Silbers.

100 Theile Wasser lösen bei 17° 0,423 Theile Silbersalz.

Im Mittel von drei Versuchen :

I. 17,465 Grm. Lösung gaben 0,0537 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,420 Theile Salz.

II. 16,347 Grm. Lösung gaben 0,0500 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,417 Theile Salz.

III. 13,490 Grm. Lösung gaben 0,0427 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,432 Theile Salz.

Es unterliegt danach wohl keinem Zweifel, dafs in dem Coniin das normale Radical C_4H_8 enthalten ist, und dafs die geringe Verschiedenheit der beiden Coniine auf andere Ursachen zurückzuführen ist.

III. *Buttersäure aus Johannisbrod.*

Redtenbacher hatte, wie oben mitgetheilt, in dem wässerigen Destillate des Johannisbrods Buttersäure nachgewiesen. Er erhielt aus 5 Pfd. Johannisbrod fast 1 Loth reines Buttersäurehydrat. Das Silbersalz dieser Säure schied sich aus der heifs gesättigten Lösung „in schönen perlmutterglänzenden Blättchen aus."

Marsson *) beschäftigte sich ebenfalls mit der Untersuchung der Säure des Johannisbrods. Er spricht die Vermuthung aus, dafs die Buttersäure in dem Johannisbrod durch Zersetzung des Zuckers entstanden sei, und hält es für gleich-

*) Archiv Pharm. **98**, 297.

gültig, ob die Säurebildung in der Frucht noch auf dem Baume oder nach ihrer Abnahme von demselben vor sich gegangen sei. Es erscheint ihm deshalb die künstliche Erzeugung der Buttersäure aus dem noch übrigen Zucker als möglich, besonders wenn man annehme, dafs die Frucht einen stickstoffhaltenden Körper enthält, gewissermafsen ein Buttersäureferment, das den Zucker disponirt sich in Buttersäure umzusetzen, und Marsson glaubt, dafs sich seine Vermuthung durch den Versuch bestätigt habe. Er hatte Johannisbrod unter Zusatz von Wasser und Kreide bei 25 bis 35° R. in Gährung versetzt und schliefslich eine Ausbeute von $^1/_2$ Pfd. reiner Buttersäure aus 4 Pfd. Johannisbrod erhalten. Das daraus dargestellte Silbersalz schofs „in dendritischen, sehr locker zusammenhängenden Krystallen an."

Die Säure, welche Marsson in angegebener Weise gewonnen hat, war, wie ich unten zeigen werde, ein Gemenge von Iso- und Normalbuttersäure.

Zur Darstellung der Buttersäure aus Johannisbrod habe ich bei meinem ersten Versuch 4 Pfd. der Früchte von Ceratonia siliqua, wie sie im Handel vorkommen, nur in etwa zolllange Stücke zerbrochen auf das Perforat einer zinnernen Dampfdestillirblase gebracht und nach Aufsetzen des Helms mit Wasserdampf destillirt.

Es zeigte sich hierbei, dafs eine ganz unverhältnifsmäfsig grofse Menge Wasser destillirt werden mufs, um alle Säure aus dem Johannisbrod zu gewinnen.

Abgesehen von dem Aufwand an Zeit und Heizmaterial erleidet man einen nicht unerheblichen Verlust an Säure, wenn man die sehr verdünnte buttersaure Natronlösung, welche man durch Sättigen des wässerigen Johannisbroddestillats mit kohlensaurem Natron erhält, abdampft, indem mit den Wasserdämpfen stets Buttersäure weggeführt wird.

Bei einem zweiten Versuch wurden nur 2 Pfd. Johannisbrod in einem Mörser möglichst fein zerstofsen, das Pulver auf ein leinenes Tuch gebracht und auf dem Perforat der Blase so ausgebreitet, dafs die Wasserdämpfe gezwungen waren, durch die Johannisbrodschicht hindurchzustreichen.

Das Destillat wurde in Fläschen von $1^1/_4$ Liter Inhalt aufgefangen und in jeder Fraction die Säure durch Titration bestimmt.

Es ergab sich, dafs 25 CC. der ersten Fraction 12 CC.
der zweiten Fraction 2,5 CC.
der dritten Fraction 1,0 CC.
der vierten Fraction 0,6 CC.
Natronlösung zur Sättigung bedurften.

Von 25 weiteren Flaschen Destillat erforderte der ganze Inhalt einer Flasche nur einige Tropfen Natronlösung.

Eine gröfsere Menge als 2 Pfd. Johannisbrod für eine Operation anzuwenden, erwies sich als unvortheilhaft.

Dem Johannisbrod Schwefelsäure zuzusetzen, wie es Redtenbacher gethan, fand ich überflüssig, da eine durch Destillation mit Wasserdampf erschöpfte Portion Johannisbrod auf Zusatz von Schwefelsäure beim weiteren Durchleiten von Dampf kein saures Destillat mehr lieferte.

Die 4 bis 5 ersten Fläschen des Destillats von den verschiedenen Operationen wurden vereinigt mit kohlensaurem Natron gesättigt und die Lösung des Natronsalzes eingedampft. Die rückständige Salzmasse war braun gefärbt, sie wurde gewogen, mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure (gleiche Gewichtstheile Hydrat und Wasser) zersetzt und destillirt. Das Gewicht der öligen Säure, welches von 10 Pfd. Johannisbrod erhalten worden war, betrug 30 Grm.

Nach dem Trocknen mit wasserfreier Phosphorsäure wurde die Säure der fractionirten Destillation unterworfen. Sie wurde in folgende Portionen getrennt:

von 130 bis 150°
von 150 bis 155°
von 155 bis 185°.

Von jeder Portion der Säure wurden nun durch fractionirte Sättigung mit kohlensaurem Silber Silbersalze dargestellt.

Fraction 130 bis 150°.

Bei Darstellung der Silbersalze fand hier ziemlich bedeutende Reduction statt in Folge der Anwesenheit von Ameisensäure. Es wurden zwei Versuche je mit einer besonderen Portion Säure ausgeführt.

Erster Versuch :

I. Krystallisation. 0,238 Grm. Substanz gaben geglüht 0,132 Ag = 55,46 pC. Ag.

II. Krystallisation. 0,560 Grm. Substanz gaben geglüht 0,334 Ag = 59,64 pC. Ag.

III. Krystallisation. 0,376 Grm. Substanz gaben geglüht 0,230 Ag = 61,17 pC. Ag.

Zweiter Versuch :

I. Krystallisation. 0,187 Grm. Substanz gaben geglüht 0,105 Ag = 56,15 pC. Ag.

II. Krystallisation. 0,246 Grm. Substanz gaben geglüht 0,1515 Ag = 61,58 pC. Ag.

III. Krystallisation. 0,220 Grm. Substanz gaben geglüht 0,137 Ag = 62,27 pC. Ag.

Die Form der Silbersalze war bei der ersten Krystallisation die des isobuttersauren Silbers, die folgenden die eines Gemenges von essigsaurem und isobuttersaurem Silber, wie auch die Resultate der Analysen ergaben :

Buttersaures Silber = 55,38 pC. Ag.
Essigsaures Silber = 64,67 pC. Ag.

Fraction 150 bis 155°.

Erster Versuch :

I. Krystallisation. 0,284 Grm. Substanz gaben geglüht 0,157 Ag = 55,28 pC. Ag.

II. Krystallisation. 0,586 Grm. Substanz gaben geglüht 0,325 Ag = 55,46 pC. Ag.

III. Krystallisation. 0,3005 Grm. Substanz gaben geglüht 0,167 Ag = 55,57 pC. Ag.

Zweiter Versuch :

I. Krystallisation. 0,4572 Grm. Substanz gaben geglüht 0,2527 Ag = 55,27 pC. Ag.

II. Krystallisation. 0,261 Grm. Substanz gaben geglüht 0,1445 Ag = 55,36 pC. Ag.

III. Krystallisation. 0,155 Grm. Substanz gaben geglüht 0,0858 Ag = 55,35 pC. Ag.

Sämmtliche Krystallisationen zeigten sich in der Form, sowie im Silbergehalt und der Löslichkeit übereinstimmend mit isobuttersaurem Silber.

100 Theile Wasser lösen bei 16° 0,923 Theile des Salzes.

Im Mittel von zwei Versuchen :

I. 18,560 Grm. Lösung gaben 0,1246 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,921 Theile Salz.

II. 17,333 Grm. Lösung gaben 0,117 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,925 Theile Salz.

Die Elementaranalyse der Säure dieser Fraction lieferte folgende Resultate :

0,1497 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,300 Kohlensäure und 0,124 Wasser.

	Theorie		Versuch
C_4	48	54,54	54,65
H_8	8	9,09	9,14
O_2	32	—	—

Aus der erhaltenen reinen Buttersäure wurde auch das Kalksalz dargestellt und analysirt. Die Krystallform, der Wasser- und Calciumgehalt, sowie die Löslichkeit lassen keinen Zweifel, dafs das untersuchte Salz isobuttersaurer Kalk war.

I. 0,305 Grm. Salz gaben geglüht 0,056 Kalk.

0,545 Grm. Salz verloren bei 100° 0,159 Wasser.

II. 0,4965 Grm. Salz verloren bei 100° 0,1455 Wasser.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
$C_8H_{14}O_4$	174	57,23	—	—
Ca	40	13,15	13,11	—
$5\,H_2O$	90	29,60	29,17	29,30

100 Theile Wasser lösen bei 17° 35,5 Theile Salz.

Fraction 155 bis 185°.

Erster Versuch :

I. Krystallisation. 0,0485 Grm. Substanz gaben geglüht 0,0227 Ag = 46,80 pC. Ag.

II. Krystallisation. 0,1495 Grm. Substanz gaben geglüht 0,0816 Ag = 54,58 pC. Ag.

III. Krystallisation. 0,1398 Grm. Substanz gaben geglüht 0,076 Ag = 54,36 pC. Ag.

IV. Krystallisation. 0,1423 Grm. Substanz gaben geglüht 0,0788 Ag = 55,37 pC. Ag.

Zweiter Versuch :

I. Krystallisation. 0,189 Grm. Substanz gaben geglüht 0,0918 Ag = 48,57 pC. Ag.

II. Krystallisation. 0,210 Grm. Substanz gaben geglüht 0,115 Ag = 54,76 pC. Ag.

III. Krystallisation. 0,2215 Grm. Substanz gaben geglüht 0,1225 Ag = 55,30 pC. Ag.

Die beiden ersten Krystallisationen bestanden nicht aus Blättchen, sondern aus Wärzchen; diese lösten sich einmal getrocknet schwierig in Wasser. Der Silbergehalt derselben 48,57 pC. stimmt mit dem des capronsauren Silbers überein, welches 48,43 pC. Silber enthält.

Eine Elementaranalyse des Silbersalzes bestätigte noch weiter, dafs die Säure desselben die Zusammensetzung der Capronsäure besitzt.

0,1435 Grm. Salz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,170 Kohlensäure und 0,068 Wasser.

	Theorie		Versuch
Ag	108	—	—
C_6	72	32,28	32,26
H_{11}	11	4,93	5,26
O_2	32	—	—

Aus der Salzlösung, welche durch Zersetzung des Natronsalzes dieser Säure aus dem Johannisbrod mit Schwefelsäure als wässerige Schicht erhalten worden war, liefs sich noch ziemlich viel Säure durch Destillation gewinnen.

Gegen Ende der Destillation schied sich im Kühlrohr eine weifse krystallinische Substanz aus.

Dieselbe wurde gesammelt und mehrmals aus Aether umkrystallisirt. Sie liefs sich zwischen zwei Uhrgläsern durch Filtrirpapier sublimiren und wurde so in Krystallen erhalten, die mit denen der Benzoësäure die gröfste Aehnlichkeit zeigten.

Auch der Schmelzpunkt, welcher bei 120,5° gefunden wurde, spricht dafür, dafs die weifse Substanz Benzoësäure gewesen ist. Die erhaltene Menge reichte jedoch zu einer Analyse nicht aus.

Es geht aus dem Mitgetheilten hervor, dafs das Johannisbrod nicht allein Buttersäure und Ameisensäure, sondern auch noch ziemlich viel Essigsäure und etwas Capronsäure und Benzoësäure enthält und zwar alle in freiem Zustand.

Durch den Nachweis, dafs die in dem Johannisbrod enthaltene Buttersäure Isosäure ist, wurde zum erstenmal dargethan, dafs diese Säure in der Natur vorkommt.

Dafs sich dieselbe im Johannisbrod nicht durch Gährung gebildet haben kann, wie das Marsson vermuthet hat, konnte schon nach den bisherigen Erfahrungen über Gährungsbuttersäure als ziemlich sicher vorausgesetzt werden, ich glaube es aber durch den folgenden Versuch ganz aufser Zweifel gestellt zu haben.

Eine durch Destillation vollständig erschöpfte Portion Johannisbrod wurde unter Zusatz von Käse und Kreide in Gährung versetzt. Der Verlauf war der gewöhnliche der Buttersäuregährung. Die Säure wurde nach der Methode von Bensch*)

*) Ann. Chem. Pharm. 81, 174.

gewonnen. Das Kalksalz wurde mit kohlensaurem Natron in das Natronsalz umgewandelt und dieses mit Schwefelsäure destillirt. Der Geruch des Destillats war der der Normalbuttersäure. Die Säure wurde wieder mit kohlensaurem Silber fractionirt gesättigt.

I. Krystallisation. 0,1815 Grm. Substanz gaben geglüht 0,1005 Ag = 55,37 pC. Ag.

II. Krystallisation. 0,1745 Grm. Substanz gaben geglüht 0,097 Ag = 55,57 pC. Ag.

III. Krystallisation. 0,1795 Grm. Substanz gaben geglüht 0,101 Ag = 56,26 pC. Ag.

IV. Krystallisation. 0,184 Grm. Substanz gaben geglüht 0,0785 Ag = 58,58 pC. Ag.

Das Löslichkeitsverhältnifs des Silbersalzes der I. Krystallisation:

100 Theile Wasser von 16° lösen im Mittel von zwei Versuchen 0,421 Theile Salz.

I. 14,587 Grm. Lösung gaben 0,0440 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,412 Theile Salz.

II. 19,576 Grm. Lösung gaben 0,0617 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,430 Theile Salz.

v. Gorup-Besanez hat, wie schon angegeben, in den schon ziemlich alten Früchten des Seifenbaums (Sapind. saponaria) ebenfalls Buttersäure aufgefunden, und hielt es für möglich, dafs diese Säure auch in den alten Tamarinden enthalten sei.

Da die Tamarinden viel Weinsäure enthalten und Nöllner die Butteressigsäure aus Weinsäure sich bilden sah, da ferner eine Lösung von Weinsäure nach einiger Zeit eine beträchtliche Menge von Essigsäure enthält, da endlich sowohl Ameisensäure als Buttersäure unter dem Einflufs oxydirender Agentien sowie von Fermenten aus der Weinsäure sich bilden können; so habe die Annahme nichts Unwahrscheinliches, dafs die Weinsäure durch Sauerstoffaufnahme theilweise in Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure zerfällt.

Da mir die Früchte des Seifenbaums nicht zu Gebot standen, so mufste ich die Untersuchung auf die Tamarinden beschränken. Das Verfahren zur Darstellung der Säure der Tamarinden war dasselbe wie beim Johannisbrod.

Die erhaltene Säure war in ihrem Geruch der Essigsäure auffallend ähnlich.

Bei Darstellung des Silbersalzes erhielt ich ebenfalls Reduction, wie v. Gorup-Besanez, nur nicht so bedeutend.

Die Form sowie der Silbergehalt der Silbersalze waren die vom essigsauren Silber.

I. Krystallisation. 0,1935 Grm. Substanz gaben geglüht 0,125 Ag = 64,5 pC. Ag.

II. Krystallisation. 0,1800 Grm. Substanz gaben geglüht 0,1165 Ag = 64,72 pC. Ag.

Essigsaures Silber enthält 64,67 pC. Ag.

Hier konnte ich also keine Buttersäure finden, vielleicht hatten die Tamarinden noch nicht das gehörige Alter.

So viel geht aber aus meinen Versuchen hervor, dafs die Tamarinden nicht wie das Johannisbrod fertig gebildete Buttersäure enthalten.

Leider hatte ich nicht die nöthige Zeit, um noch weiter Buttersäure von anderem Ursprung zu untersuchen.

Es wäre jedenfalls interessant gewesen, zu ermitteln, ob die Isobuttersäure noch weiter verbreitet in der Natur vorkommt.

Die vorstehende Arbeit ist in dem chemischen Laboratorium der königl. polytechnischen Schule zu München auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Erlenmeyer ausgeführt worden.

Ueber einige Eigenschaften des Trimethylcarbinols;

von *A. Butlerow* *).

Bei meinen früheren Untersuchungen standen mir nie solche Mengen von Trimethylcarbinol zu Gebot, wie sie nöthig sind, um dasselbe vollkommen rein und ganz wasserfrei darstellen zu können. Diefs hielt mich seither von einer genauen Untersuchung dieses Körpers bezüglich seiner physikalischen Eigenschaften ab, denn diese werden bekanntlich schon durch Spuren von Wasser nicht unbedeutend verändert. Nach der von mir im vorigen Jahr beschriebenen Methode läfst sich das Trimethylcarbinol aus Isobutylalkohol (Gährungsbutylalkohol) in gröfseren Mengen und in vollkommen reinem Zustand erhalten; ich nahm daher Gelegenheit, seine Eigenschaften genauer zu untersuchen.

Das reine und wasserfreie Trimethylcarbinol ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallinisch. Es bildet gewöhnlich eine weifse brüchige Masse, die aus nadelförmigen Krystallen besteht, im Aussehen dem reinen Phenol sehr ähnlich. Läfst man eine gröfsere Menge von flüssigem, etwas wasserhaltigem Trimethylcarbinol langsam erkalten, so erhält man oft grofse durchsichtige Krystalle, Prismen oder Tafeln des rhombischen Systems; dieselben werden weiter unten ausführlich beschrieben werden. Die Krystalle sind selten wohl ausgebildet; doch hat das Trimethylcarbinol eine sehr ausgesprochene Neigung zur Krystallisation. Läfst man etwa

*) Aus d. Bulletin de l'Académie imp. de St. Pétersbourg, 6./18. April 1871, mitgetheilt.

100 Grm. der geschmolzenen Substanz unter öfterem Schütteln erkalten, so bilden sich in der Flüssigkeit, während des Schüttelns selbst, Nadeln von etwa Centimeter Länge; wenn man einige Tropfen reines Trimethylcarbinol bei gewöhnlicher Temperatur in einer zugestopften Flasche läfst, so setzt es sich bald in mehrere Centimeter langen Nadeln an die Wände der Flasche an.

Das trockene Trimethylcarbinol schmilzt und erstarrt bei + 25,0 bis 25,5°. Manchmal bleibt die geschmolzene Substanz nach langsamem Erkalten in einem hermetisch verschlossenen Gefäfs flüssig; durch Schütteln wird sie dann plötzlich zum Erstarren gebracht. Eine Spur Wasser bewirkt schon eine merkliche Erniedrigung des Schmelzpunktes, und vermischt man 10 Th. trockenes Trimethylcarbinol mit 1 Th. Wasser, so krystallisirt die Flüssigkeit auch bei 0° nicht mehr, erstarrt jedoch in einem Gemisch aus Eis und Salz. Das Trimethylcarbinol hält die letzten Spuren von Wasser hartnäckig zurück und scheint auch rasch Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen; denn setzt man die Krystalle der freien Luft aus, so fangen sie bei gewöhnlicher Temperatur sofort an sich zu verflüssigen.

Rein und trocken siedet das Trimethylcarbinol constant bei 82,5° (Barometerstand 750,0 MM.); es verdunstet aber auch bei gewöhnlicher Temperatur leicht, selbst in festem Zustand. Seine Dichte bei + 30° wurde = 0,7788 gefunden, der Ausdehnungscoëfficient zwischen + 30 und + 50° = 0,00136 für 1°. Unter Voraussetzung des gleichen Ausdehnungscoëfficienten für die Temperatur zwischen 0 und + 30° berechnet sich die Dichte des Trimethylcarbinols bei 0° für den flüssigen Zustand zu 0,8075.

Mit Wasser bildet das Trimethylcarbinol eine Verbindung nach festem Verhältnifs, $2(C_4H_{10}O) + H_2O$, welche constant bei 80° siedet, bei 0° flüssig bleibt, aber in einer Kältemischung

aus Eis und Salz zu einer Masse feiner seideglänzender Nadeln gesteht. Dieses Hydrat entspricht dem von Erlenmeyer beobachteten Hydrat des Pseudopropylalkohols, welches den nämlichen Siedepunkt hat. Die Dichte des Trimethylcarbinolhydrats ist 0,8276 bei 0°; der Ausdehnungscoëfficient zwischen 0 und + 30° = 0,00108 für 1°. Beim Mischen von Trimethylcarbinol mit Wasser tritt merkliche Contraction ein. Geht man von der berechneten Dichte des flüssigen Trimethylcarbinols bei 0° aus, so berechnet sich die Dichte der Verbindung $2(C_4H_{10}O) + H_2O$ bei 0° zu 0,8247; die berechnete Dichte differirt mithin von der gefundenen um — 0,0029. Noch beträchtlicher ist die Contraction für eine Mischung von 1 Mol. Trimethylcarbinol mit 1 Mol. Wasser, welche Mischung übrigens keine Verbindung nach festem Verhältnifs zu sein scheint; die Dichte einer solchen Mischung wurde bei 0° = 0,8490 gefunden, während sie sich für die gleiche Temperatur zu 0,8391 berechnet. Die Differenz aus der Contraction ist also 0,0099.

Herr Prof. Pousirewsky hat die Krystalle des Trimethylcarbinols untersucht und mir darüber Folgendes mitgetheilt:

„Die genaue Bestimmung der Krystallform des Trimethylcarbinols ist mit Schwierigkeiten verbunden, denn sie läfst sich nur bei genügend niederer Temperatur und trockener Luft ausführen, sonst werden die Krystalle sehr rasch selbst für nur approximative Messungen ungeeignet. Das Aussehen der Krystalle ist verschieden je nach den Umständen, unter denen sie entstehen. Bei ziemlich rascher Abkühlung der flüssigen Substanz bilden sich nadelförmige Prismen, die oft unter Winkeln von 120 oder 60° verwachsen sind. Neben diesen Prismen finden sich manchmal, aber in geringerer Menge, rechtwinkelige oder hexagonale Tafeln. Diese Tafeln zeigen doppelte Brechung und scheinen optisch-zweiachsig zu sein. Die grofsen Krystalle, welche man bei langsamer Krystallisation aus noch etwas feuchtem Trimethylcarbinol erhält, sind manchmal über

einen Centimeter breit und vollkommen durchsichtig; gewöhnlich sind es verkürzte, durch die Basis abgeschlossene Prismen. Für das sechsseitige Prisma wurden die Winkel der Prismenflächen untereinander zu 120°, die mit der Basis zu 90° gefunden. Hiernach könnten die Krystalle dem hexagonalen System angehören, aber ihre optischen Eigenschaften lassen diese Annahme nicht zu. Im polarisirten Licht untersucht lassen sie nämlich zwei optische Achsen erkennen. Die Ebene dieser Achsen ist parallel der Basis und die negative Mittellinie des spitzen Winkels ist senkrecht zu einer der Flächen des sechsseitigen Prisma's. Leider gestatteten die ungünstigen Umstände, unter denen ich die optische Untersuchung der Krystalle vornehmen mußte, nicht, die Winkel der optischen Achsen und ihre Dispersion genau zu bestimmen."

„Obwohl die krystallographische und optische Untersuchung des Trimethylcarbinols nicht so vollständig ist, wie ich gewünscht hätte, so lassen die Resultate doch erkennen, dafs die Trimethylcarbinolkrystalle dem rhombischen System angehören, wie schon von Rosen angegeben wurde. Das sechsseitige Prisma ist nichts anderes, als ein rhombisches Prisma von ungefähr 120°, combinirt mit der brachydiagonalen Endfläche und der Basis. Die Ebene der optischen Achsen ist parallel mit der Basis und die Mittellinie senkrecht auf der Ebene des Brachypinakoïds."

Das vollkommen reine und wasserfreie Trimethylcarbinol, das zu meinen Bestimmungen diente, war in folgender Weise erhalten worden. Eine gröfsere Menge Trimethylcarbinol aus Isobutylalkohol wurde über calcinirter Potasche getrocknet und dann abgekühlt. Nachdem etwa die Hälfte fest geworden, wurde der flüssig gebliebene Theil sorgfältig abgegossen, der feste Theil geschmolzen und mit wasserfreiem Baryt in Berührung gelassen. Nach mehrtägigem Verweilen über dem Baryt war noch ein Theil bei gewöhnlicher Temperatur (17 bis 18°) flüssig geblieben. Dieser flüssige Theil, der übrigens bei stärkerer Abkühlung vollständig erstarrte, wurde von Neuem durch Decantation entfernt und der feste Rest auf dem Baryt belassen. Mit diesem letzten Theil des Trimethylcarbinols führte ich meine Bestimmungen aus; derselbe befand sich

dabei in einem hermetisch verschlossenen Kölbchen, durch dessen Stopfen ein Thermometer, ohne den Stopfen wegzunehmen, beliebig auf und nieder geschoben werden konnte. Zur Beobachtung des Schmelz- und Erstarrungspunktes wurde das Thermometer soweit eingeschoben, dafs sein Gefäfs vollständig in die Substanz eintauchte, während es etwas in die Höhe gezogen zur Bestimmung des Siedepunktes diente. Die letzten Spuren von Wasser werden dem Trimethylcarbinol selbst durch einen Ueberschufs von Baryt nur sehr langsam entzogen. Den Fortschritt der Entwässerung erkennt man an dem Steigen des Schmelzpunktes, was freilich innerhalb sehr enger Grenzen ziemlich lange anhält; man mufste mit mehrmals erneutem Baryt die Digestion mehrere Wochen fortsetzen. Schmelz- und Erstarrungspunkt wurden sowohl an dem noch auf dem Baryt befindlichen, als auch mit frisch destillirtem Trimethylcarbinol bestimmt. Beim Erkalten des geschmolzenen Trimethylcarbinols erscheinen die ersten Krystalle sobald das Thermometer auf + 25;5° gefallen ist; die Temperatur erhält sich ziemlich lange auf diesem Punkt, aber noch bei + 20,0° ist ein ziemlich beträchtlicher Theil der Substanz flüssig. Es gelang so einmal das geschmolzene Trimethylcarbinol unter seinen Enstarrungspunkt abzukühlen, ohne dafs es krystallisirte; die Krystallisation wurde aber durch Schütteln sofort hervorgerufen, dabei stieg das Thermometer augenblicklich auf + 25,0°. Alle diese Bestimmungen wurden mit einer beträchtlichen Menge von Substanz (80 bis 100 Grm.) angestellt, welche das Thermometergefäfs vollständig umgab. Ist das Trimethylcarbinol einmal fest geworden, so schmilzt es nur langsam und bei raschem Erhitzen steigt die Temperatur der geschmolzenen Masse über + 30°, während noch ein beträchtlicher Theil der Substanz im festen Zustand verharrt.

Die Bestimmung des Siedepunktes wurde mehrmals mit der gleichen Probe, das zu den vorigen Beobachtungen diente, wiederholt. Dabei befand sich die ganze Quecksilbersäule im Dampf und bei jedem Versuch ging die ganze Menge der Substanz vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 82,5° über.

Die Dichte des reinen und trockenen Trimethylcarbinols bei 0° und 30°, sowie sein Ausdehnungscoëfficient ergeben sich aus folgenden Wägungen:

1) Der Apparat enthielt
   bei + 30° 4,5530 Grm. Trimethylcarbinol,
   bei + 50° 4,4310 Grm. Trimethylcarbinol,
   bei + 30° 5,8445 Grm. Wasser.
2) Der Apparat enthielt
   bei + 30° 3,0095 Grm. Trimethylcarbinol,
   bei + 50° 2,9305 Grm. Trimethylcarbinol,
   bei + 30° 3,8650 Grm. Wasser.

Die Menge Wasser, welche das Trimethylcarbinol bei 0° zur Lösung bedarf, ergiebt sich aus folgenden Bestimmungen:

1. 1,7670 Grm. Trimethylcarbinol wurden bei 0° mit Wasser versetzt bis zu völliger Auflösung und ergaben so 1,9410 Lösung; diese enthält mithin 8,9 pC. Wasser.
2. 4,7285 Grm. ergaben in derselben Weise 5,2205 Lösung; diese enthält mithin 9,4 pC. Wasser.

Unterwirft man diese Mischung der Destillation, so beginnt sie bei + 80° zu sieden und etwa $^3/_4$ der Substanz gehen bei dieser Temperatur über; danach fängt das Thermometer etwas zu steigen an. Unterbricht man jetzt die Destillation, so bleibt ein Rückstand, welcher bei 0° krystallisirt und weniger Wasser enthält als das in die Vorlage übergegangene Trimethylcarbinol. Dieses Verhalten macht die Existenz eines Hydrates $2(C_4H_{10}O) + H_2O$ wahrscheinlich, welches 10,84 pC. Wasser enthalten müfste. Eine eigens bereitete Mischung aus 2 Mol. Trimethylcarbinol und 1 Mol. Wasser destillirte denn auch fast vollständig bei 80° und ein im Destil-

lationsgefäfs zurückgebliebener Tropfen wurde bei 0° nicht fest, sondern erstarrte erst in einem Gemisch aus Schnee und Salz. Zur Controle wurde weiter eine Mischung aus 1 Mol. Trimethylcarbinol und 1 Mol. Wasser der Destillation unterworfen; diese Mischung begann gleichfalls bei 80° zu sieden, gegen Ende der Destillation stieg aber das Thermometer rasch auf 100° und in dem Destillationsgefäfs blieb eine gewisse Menge fast reinen Wassers zurück. Es scheint also hier wirklich eine Mischung von Wasser mit dem Hydrat $2(C_4H_{10}O) + H_2O$ vorzuliegen.

Die Dichte dieses Hydrates, sein Ausdehnungscoëfficient, sowie die Dichte einer Mischung aus gleichen Mol. Trimethylcarbinol und Wasser ergeben sich aus folgenden Wägungen:

Der Apparat enthielt

bei 0° 3,2105 Grm. des Hydrates $2(C_4H_{10}O) + H_2O$,

bei + 30° 3,1090 Grm. des Hydrates $2(C_4H_{10}O) + H_2O$,

bei 0° 3,2935 Grm. der Mischung aus gleichen Mol.-Gewichten Trimethylcarbinol und Wasser,

bei 0° 3,8790 Grm. Wasser.

Ueber Pollen und Wachsbildung;

von *W. v. Schneider.*

(Eingelaufen den 3. März 1872.)

Erste Abhandlung.

Die Biene ist von jeher mit Vorliebe von Naturforschern und Laien mannigfachen Studien unterworfen worden. Wir besitzen eine ganz grofsartige Bienenliteratur; von intelligenten Bienenzüchtern ist eine ungeheuere Anzahl der interessantesten Beobachtungen über die Entstehung, Fortbildung und das Leben der Bienen gemacht worden. Ganz besonders hat sich die Zoologie auf diesem Gebiete vielfach bethätigt. Zoologen wie v. Siebold und Leuckart haben ihr Interesse den Bienen zugewandt. Dagegen hat die Chemie und speciell die chemische Physiologie in sehr mangelhafter Weise die Ernährungsproducte der Bienen und deren Secrete studirt *), obgleich schon seit Jahrzehnten die bei den Bienen bestehenden Ernährungsverhältnisse zur Entscheidung wichtiger chemisch-physiologischer Processe, wie es z. B. die Fettbildung ist, benutzt worden sind.

Zur Ernährung der Bienen dienen einerseits die süfsen Nectarien, anderseits der Blüthenstaub verschiedener Pflanzen. Ob die eingesammelten Nectarien und der aufgespeicherte Honig identisch sind, oder ob die Nectarien der Pflanzen durch einen chemischen Procefs von den Bienen in den Honig umgewandelt werden, darüber ist vom chemischen Standpunkte aus noch nicht das letzte Wort gesprochen. Wir besitzen meines Wissens nur eine *chemische* Notiz von Kemper und

*) Mit Ausnahme des Wachses, ich erinnere nur an die ausgezeichten Untersuchungen von Brodie.

Kraut *), die jedoch diese Frage nicht endgültig entscheidet. Von den Bienenzüchtern sind zwar Versuche angestellt worden, die zu beweisen scheinen, dafs der Honig von den Bienen nur eingetragen wird und weiter keine Umwandlung erfährt. Diese Versuche hier anzuführen würde uns zu weit in die Bienenliteratur hineinführen; wie gesagt, chemisch ist nicht nachgewiesen, dafs die Nectarien und die verschiedenen Honigsorten dieselben Bestandtheile, vor Allem dieselben Zuckerarten enthalten. Die Annahme, dafs die Zuckerarten der Nectarien eine Veränderung durch die Bienen erleiden, liegt nahe, wenn man sich die später zu besprechende Thatsache vergegenwärtigt, dafs nämlich durch den Speichel der Bienen ein Theil des Eiweifses des Blüthenstaubes in Peptone verwandelt wird.

Eine zweite Abhandlung soll diese Frage ausführlich behandeln. Verschiedene Nectarien und Honigsorten sollen miteinander verglichen, die Bestandtheile so genau als möglich bestimmt werden. Nur mittelst vergleichender chemischer Untersuchung wird man über die Entstehung des Honigs ins Klare kommen. Die Entscheidung dieser Frage hat nicht allein wissenschaftliches, sondern auch praktisches Interesse; denn wenn es sich bei der vergleichenden chemischen Untersuchung herausstellen wird, dafs der Honig ein Umwandlungsproduct der Zuckerarten in der Bienennahrung ist, so wird Honig auch bei künstlicher Fütterung durch Bienen erzeugt werden können. Gegenwärtig glauben die wenigsten Bienenzüchter an den sogenannten Kunsthonig, der bei künstlicher Fütterung von den Bienen erzeugt werden soll. Dieses bleibt für den Augenblick sicher noch eine offene Frage.

Aber auch die Bestandtheile des Honigs oder der Honigsorten selbst sind mangelhaft untersucht; so findet man vielfach

*) Kemper und Kraut, Zeitschrift für Chemie 1863, 359.

die Angabe, dafs der Honig eine stickstoffhaltige Substanz enthalte. Im Handwörterbuch wird bemerkt, dafs der Honig im unreineren Zustande Farbstoff, Wachs, eine Säure, Mannit und eine stickstoffhaltige Substanz enthalte.

Eben so finde ich in der Bienenzeitung 1860, 292 die Angabe von Blume, dafs der Honig Stickstoff, wenn auch in geringer Quantität, enthalte. Darin liege der Grund, meint Blume, dafs die Bienen sich eine zeitlang von blofsem Honig erhalten können. Eine von mir untersuchte Honigsorte, die ich selbst aus den Waben ausfliessen liefs, die vollkommen wachsfrei war und einen ganz durchsichtigen gelb gefärbten Syrup bildete, enthielt keine nachweisbare Spur Stickstoff. Ich wandte zur Stickstoffbestimmung mittelst Natronkalk bis zu einem ganzen Grm. Honig an, ohne auch nur eine Spur von Ammoniak nachweisen zu können. Eine Zuckerbestimmung dieses Honigs ergab in 0,115 Grm. Honig 0,1 Grm. Zucker, der Rest von 0,015 Grm. war Wasser; denn 0,7780 Grm. Honig verloren bei 100° gegen 0,105 Wasser. Der Honig war somit entschieden ganz stickstofffrei.

Dagegen fand ich in unreinem käuflichem Honig wechselnde Mengen von Stickstoff.

So gaben 1,8042 Grm. käuflichen Honigs 0,007 Stickstoff; in 100 Theilen somit gegen 0,4 Stickstoff, welche 2,5 Eiweifs entsprechen.

Dieser Stickstoff stammt jedoch sicherlich von Verunreinigungen her. In dem von mir analysirten käuflichen Honig befand sich viel Schmutz verschiedener Art. In der Bienenzeitung 1863, 107 und 170 findet sich ein sehr interessanter Aufsatz von J. Mehring über Verunreinigungen des Honigs, aus dem man ersehen kann, dafs der Honig nur gar zu leicht Verunreinigungen unterworfen ist. Auf Grund der verschiedenen im Bienenstocke vorkommenden und dem auszulassenden Rohhonig gefahrdrohenden Verunreinigungsstoffe lassen

sich derartige Honigwaaren nach Mehring in folgende vier Hauptsorten classificiren :

„1) Honig durch von der jungen Bienenbrut herrührende Milchsäfte verunreinigt.

2) Mit Bienenexcrementen untermischter Honig.

3) Honig mit Blumenstaub untermengt.

4) Unzeitiger, sogenannter unbedeckelter Honig."

Ich halte die Analyse vom klaren Honig, den ich selbst aus den Waben erhalten habe, für maſsgebend. Die oben angekündigte Untersuchung der verschiedenen Honigsorten wird wohl meine Ansicht noch weiter bestätigen, daſs der Honig im reinen Zustande stickstofffrei ist und ausschlieſslich aus Zuckerarten, Wasser und vielleicht Spuren von aromatischen Körpern besteht.

Als zweites Ernährungsmaterial dient den Bienen der Blumenstaub, Pollen genannt.

Pollen.

Ueber den Einfluſs des Pollens auf die Ernährung der Bienen sind die Ansichten der Bienenzüchter bis in die letzten Jahre sehr verschieden gewesen, dieselben zu besprechen ist hier nicht der Ort. Ich erwähne aber, daſs man lange ehe eine vollständige Analyse *des von Bienen gesammelten Pollens* vorlag, über den Einfluſs desselben auf die Ernährung der Bienen die verschiedensten Ansichten aufstellte. Die erste Untersuchung über den von Bienen gesammelten Pollen ist meines Wissens von einem der ausgezeichnetsten Bienenkenner, Dr. Dönhoff *), gemacht worden. Dönhoff bestimmte im Pollen folgende Bestandtheile :

1) Einen gelben Farbstoff.

2) Wachsartiges Fett (Pflanzenwachs).

*) Bienenzeitung 1866, 148.

3) Eiweifs.

4) Pollenin. „Hat man Bienenbrod mit Wasser, Aether und Kali behandelt, läfst es trocknen und wirft es in's Feuer, so brennt es vermöge dieses Bestandtheiles mit der blitzähnlichen Flamme wie das Lycopodium.“

5) Cellulose. „Die Substanz der Wand der Pollenzelle, die nach Behandeln mit allen möglichen Reagentien ungelöst zurückbleibt.“

In welchem Mengenverhältnifs diese Bestandtheile in dem Pollen enthalten sind, ist von Dönhoff nicht angegeben worden. Auch ersieht man aus seinen Angaben eigentlich nicht, was er unter Pollenin versteht. Ich füge hier gleich einige Bemerkungen über das sogenannte Pollenin bei, welches vielfach verwechselt werden ist. Im Handwörterbuch finden sich über das Pollenin folgende von einander sehr abweichende Angaben. „Pollenin nannte John denjenigen Bestandtheil des Pollens oder Samenstaubes der Pflanzen, welcher nach successiver Behandlung des letzteren mit Wasser, Alkohol und Kalilauge zurückbleibt. Er wendete zu seinen Versuchen den bekannten Bärlappsamen, von Lycopodium clavatum, das sogenannte Hexenmehl oder Blitzpulver an. Die obigen Auflösungsmittel nahmen daraus nach einander Zucker, Extract und fettes Oel auf und hinterliefsen 89,5 pC. Pollenin. Im feuchten Zustande aufbewahrt fault das Pollenin mit übelriechender Ammoniakentwickelung.“

„Braconnot fand das aus dem Samenstaube von Typha latifolia durch Behandlung mit Wasser, Alkohol und Aether dargestellte Pollenin in seinen Eigenschaften von dem obigen abweichend.“

„Macaire-Prinsep hat das Pollenin der Cedern analysirt, vergleichsweise mit dem aus Lycopodium. Er fand

	Cedernpollenin	Lycopodiumpollenin
C	40,0	50,2
H	11,7	8,6
O	48,3	39,2
	100,0	98,0.

„Hiernach würde das Pollenin nicht nur keinen Stickstoff enthalten, sondern es ergiebt sich auch eine sehr grofse Differenz in der Zusammensetzung des Pollenins aus verschiedenen Pflanzen, die es wahrscheinlich macht, dafs dasselbe keine einfache organische Substanz ist. Diefs wird auch durch die mikroscopischen Untersuchungen von Fritzsche*) bestätigt."

Leider hat Fritzsche nicht angegeben, ob das von ihm untersuchte Pollenin noch Stickstoff enthielt, oder nicht. Ich verstehe unter Pollenin denjenigen stickstofffreien Bestandtheil des von den Bienen eingetragenen und aufgespeicherten Pollens, des sogenannten Bienenbrodes, den man erhält, wenn dieser Pollen mit Wasser, Alkohol, Aether, Kalilauge und Säuren behandelt worden ist. Hat man denselben durch diese Agentien völlig erschöpft, so bleibt eine stickstofflose Substanz zurück, die die von Fritzsche beschriebenen Eigenschaften besitzt.

Eine zweite Arbeit über den Pollen ist von Dr. Assmuss**) geliefert worden: „Untersuchungen über das Bienenbrod." Nach ihm besteht das Bienenbrod aus folgenden 15 Stoffen:

1) Albumin (Eiweifs).
2) Pectinsäure.
3) Traubenzucker.
4) Buttersäure (im alten Bienenbrode).
5) Myricin (hartes Wachs).

*) Pogg. Ann. **32**, 481.

**) Bienenzeitung 1866, 223.

6) Palmitinsäure,
7) Stearinsäure,
8) Oleïnsäure,
9) Glycyloxyd,
} Fette.
10) Anthosmin.
11) Hippursäure.
12) Cerinthin.
13) Pollenin.
14) Cellulose.
15) Erithalin.

„Von diesen eben erwähnten Stoffen sind nur drei stickstoffhaltig : Albumin, Hippursäure und Pollenin (?). Die übrigen bestehen alle aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.“ Weiter sagt Dr. Assmuss : „Die wichtigsten Nahrungsstoffe bilden unstreitig das Albumin (7 pC.) (?), dann die Pectinkörper (?), der Traubenzucker und die Fette (5 pC.) (?). Vielleicht auch die Hippursäure.“ Auf welche Weise die einzelnen Stoffe nachgewiesen sind, z. B. das Myricin u. s. w., ist aus dieser Arbeit nicht zu ersehen, eben so wenig auf welche Weise die 7 pC. Eiweifs und 5 pC. Fett bestimmt sind.

Endlich ist eine dritte Untersuchung rationellerer Art anzuführen, die erst vor Kurzem erschienen ist. Die Bienenzeitung 1870, 105 enthält eine ausgezeichnete Arbeit von Fischer über Faulbrut; in derselben finden wir eine auf Veranlassung des Herrn Fischer von Herrn Louis Aubry, Assistenten an der landw. Centralschule in Weyhenstephan ausgeführte Analyse des Bienenbrodes angegeben.

100 Theile (vom Pollen) enthielten 12,307 Theile Wasser und gaben eingeäschert 3,115 Asche.

An Wasser wurden abgegeben 69,592 pC.; bei 110° getrocknet 57,284 pC.; Rückstände (vorzüglich Pollenhäute) 30,408 pC.

In dem in Wasser Gelösten von 100 Theilen Substanz sind enthalten :

24,138 Zucker.
0,647 Phosphorsäure.
1,311 Stickstoff.

Berechnet auf 100 Theile des bei 100° getrockneten wässerigen Auszuges :

42,137 Zucker.
1,129 Phosphorsäure.
2,288 Stickstoff.

Diese sind die einzigen Zahlenwerthe, die wir über die Zusammensetzung des von Bienen gesammelten Pollens besitzen. Ich bemerke, dafs diese Analyse unvollständig ist, insofern der Stickstoff des im Wasser nicht gelösten Antheils des Pollens, der eine beträchtliche Quantität ausmacht, unberücksichtigt geblieben ist.

Eine eingehendere Untersuchung des Pollens erschien um so erwünschter, als man von verschiedenen Seiten, wie bereits erwähnt, durch die Pollenaufnahme der Bienen wichtige, im Organismus der Biene vor sich gehende physiologische Processe erklären zu können glaubte.

Den zur Untersuchung verwandten Pollen erhielt ich von zwei verschiedenen Gegenden : aus der Pfalz und aus der Provinz Brandenburg. Der pfälzer Pollen war noch in den Wachswaben, so dafs ich denselben selbst vorsichtig aus den Zellen herausnahm, der brandenburger war bereits vom Wachs befreit. Beide Pollenproben bildeten eine gelbbraune klebrige, süfslich schmeckende Masse, von angenehmem Geruch. Dieser Pollen ist von Bienen eingestampfter Blüthenstaub.

Eine qualitative Voruntersuchung ergab, dafs der Stickstoff in verschiedener Form im Bienenbrod vorhanden sei und zwar als lösliches und unlösliches Eiweifs (Pflanzenfibrin, Kleber) und in Form von Peptonen. Behandelt man nämlich das Bienenbrod mit kaltem destillirtem Wasser und kocht hierauf den wässerigen Auszug, so scheidet sich in demselben das gelöste Eiweifs aus, filtrirt man dasselbe ab und dampft

die Flüssigkeit recht weit ein; fügt Alkohol hinzu, so fällt eine stickstoffhaltige Substanz heraus, die sich als peptonartiger Körper erweist.

Derselbe war in Wasser löslich, die Lösung besafs eine schwach saure Reaction, wurde durch Kochen nicht coagulirt, durch Alkohol aus concentrirter Lösung dagegen ausgefällt. Die wässerige Lösung desselben wurde durch verdünnte Mineralsäuren nicht gefällt, eben so wenig durch Essigsäure und Ferrocyankalium. Salpetersaures Silber, salpetersaures Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid gaben Niederschläge. Alle diese Reactionen lassen mit Sicherheit auf Peptone schliefsen. Der im kalten Wasser ungelöste Antheil des Bienenbrodes enthielt in Wasser unlösliches Eiweifs (Kleber). Behandelte man denselben nämlich mit verdünnter Kalilauge oder verdünnter Essigsäure, so erhielt man das Eiweifs in Lösung. Aus der kalischen Lösung liefs sich das Eiweifs durch Säuren wieder ausfällen. Die saure Lösung dieses Eiweifses wurde durch Ferrocyankalium gefällt, Reactionen, die für das in Wasser unlösliche Eiweifs charakteristisch sind.

Das Vorhandensein von Peptonen in dem Bienenbrod erscheint merkwürdig, da dieselben ein Verdauungsproduct des Eiweifses bilden und in dem Blüthenstaube *) der Pflanzen, wie es wohl anzunehmen ist, nicht fertig gebildet vorkommen.

Wenn man sich aber vergegenwärtigt, in welcher Weise der Blüthenstaub von den Bienen eingesammelt wird, so läfst sich das Vorhandensein von Peptonen in dem in den Zellen

*) In einer späteren Abhandlung werde ich Analysen von verschiedenen Blüthenstaubarten, die besonders viel von den Bienen gesammelt werden, veröffentlichen. Eben so gedenke ich die Bienenhöschen genauer zu untersuchen. Auf diese Weise werden wir alsdann eine vollständige vergleichende Untersuchung der drei Producte: 1) von Menschen gesammelter Blüthenstaub, 2) Bienenhöschen, 3) in Zellen von Bienen eingestampfter Blüthenstaub besitzen.

von den Bienen eingestampften Pollen ungezwungen erklären. Ueber das Eintragen des Pollens sagt von Berlepsch in seinem ausgezeichneten Werke: „Die Biene u. s. w.“ 2. Aufl. 1869, 127. „Die Bienen bürsten den Pollen mit der Zunge von den Blüthen ab, feuchten ihn aus und in dem Munde etwas mit Honig oder *Speichel* an, erfassen ihn mit den Beifszangen und schnellen und drücken ihn dann mittelst des ersten und zweiten Fufspaares in die Schäufelchen oder Körbchen des dritten . . . . .“

Durch vielfache Untersuchungen ist nachgewiesen, dafs bei den Bienen gerade die Speicheldrüsen eine ganz merkwürdige Ausbildung besitzen, und somit wird wahrscheinlich durch das Speichelferment, welches doch längere Zeit in den Zellen mit dem Pollen in Berührung bleibt, die Umwandlung eines Theils des Eiweifses in Peptone hervorgebracht.

Bestimmung des Wassergehalts im Bienenbrod.

11,7730 Grm. Pollen (erste Sendung aus Brandenburg), wie sie aus den Waben entnommen wurden, gaben bei 100 bis 110° getrocknet 3,5200 Wasser ab. 100 Bienenbrod enthalten somit 29,89 Wasser.

6,3245 Grm. Pollen (zweite Sendung aus Brandenburg) gaben bei 100 bis 110° getrocknet 1,8090 Wasser ab. 100 Bienenbrod enthalten somit 28,60 Wasser.

Aschenbestimmung im Bienenbrod.

8,2320 Grm. wasserfreier Pollen, die 11,743 wasserhaltigem entsprechen, gaben 0,3620 Asche, mithin enthalten 100 gewöhnliches Bienenbrod 3,08 Asche.

Bestandtheile der Asche.

Diese 0,3620 Grm. Asche enthielten:

Sand und Kieselsäure	0,0910	
Kalk	0,0246	
Phosphorsäure . . .	0,1006	0,1199
	0,0193	
Eisenoxyd	0,0103	
Kali	0,1062	
	0,3520	

Bestimmung der Gesammtmenge des Stickstoffs im Bienenbrod.

Benutzt bei 100° getrockneter wasserfreier Pollen. Der Stickstoff mittelst Natronkalk bestimmt.

I. 0,5040 Grm. wasserfreier Pollen enthielt 0,019 N; 0,5040 wasserfreier Pollen entspricht 0,717 wasserhaltigem, mithin enthalten 100 wasserhaltiger Pollen 2,64 N = 16,92 Eiweifs.

II. 0,5351 Grm. wasserfreier Pollen enthielt 0,021 N; 0,5351 wasserfreier Pollen entspricht 0,761 wasserhaltigem, mithin enthalten 100 wasserhaltiger Pollen 2,75 N = 17,62 Eiweifs.

III. 0,4085 Grm. wasserfreier Pollen enthielt 0,012 N; 0,4085 wasserfreier Pollen entspricht 0,571 wasserhaltigem, mithin enthalten 100 wasserhaltiger Pollen 2,10 N = 13,46 Eiweifs.

IV. 0,4310 Grm. wasserfreier Pollen enthielt 0,014 N; 0,4310 wasserfreier Pollen entspricht 0,603 wasserhaltigem, mithin enthalten 100 wasserhaltiger Pollen 2,33 N = 14,94 Eiweifs.

V. 0,5150 Grm. wasserfreier Pollen enthielt 0,020 N; 0,5150 wasserfreier Pollen entspricht 0,7324 wasserhaltigem, mithin enthalten 100 wasserhaltiger Pollen 2,73 N = 17,5 Eiweifs.

Das Material zu Analyse I. und II. wurde einer ersten Sendung aus Brandenburg entnommen, dasjenige zu III. und IV. einer zweiten Sendung, gleichfalls aus Brandenburg. Zu Analyse V. benutzte ich Pfälzer Pollen.

Bestimmung der einzelnen wichtigsten Bestandtheile des Pollens.

Zur Analyse wurden 17,3900 Grm. wasserhaltiger Pollen angewandt. Man verrieb denselben in einem Mörser mit kaltem Wasser und filtrirte. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser, welche Operation höchst langwierig ist, da sich das in Wasser ungelöste gelbe, sehr fein vertheilte Pulver an das Filter compact anlegt, wurde dieser Rückstand getrocknet und gewogen; er betrug 5,2950 Grm., somit in kaltem Wasser gelöst 12,0950 Grm. 100 Theile wasserhaltiger Pollen geben somit 69,43 Theile an Wasser ab, wobei zu berücksichtigen ist, dafs in den genannten 100 Theilen an 30 Theile Wasser enthalten sind. Bei einer anderen Bestimmung wurden 18,2200 Grm.

Pollen angewandt, der ungelöste Rückstand betrug 5,9600 Grm., somit in kaltem Wasser gelöst 12,2600 Grm. 100 Theile Pollen geben danach 67,28 Theile an Wasser ab.

Untersuchung der im Wasser ungelösten 5,2950 Grm.

Dieselben wurden mit siedendem Alkohol so lange behandelt, bis derselbe nichts mehr aufnahm. Der Alkohol wurde dabei intensiv gelb gefärbt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols blieb eine gelbliche wachsartige Masse zurück. Der in Alkohol ungelöst gebliebene Antheil wurde hierauf mit siedendem Aether behandelt, bis derselbe gleichfalls nichts mehr aufnahm. Der Aether abdestillirt ergab eine mehr röthlich gefärbte wachsartige Masse. Der in Alkohol und Aether ungelöst gebliebene Antheil wurde getrocknet und gewogen, er ergab hierbei 3,7300 Grm., mithin waren im Alkohol und Aether 1,5650 Grm. gelöst. Diese 1,5650 Grm. mufsten nun auf Wachs, Fett, Fettsäuren und Farbstoff untersucht werden. Es fragte sich vor Allem, ob dieselben hauptsächlich aus Wachs, oder aus Fett bestehen. Es wird zwar allgemein angenommen, dafs das Wachs ein Secret der Bienen sei; in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft 1871, S. 810 findet sich jedoch in dem Aufsatz: „die Chemie auf der 44. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Rostock" eine Bemerkung, welche zeigt, dafs bedeutende Physiologen mit dieser Annahme noch nicht einverstanden sind. Es heifst nämlich: „Herr Prof. Hoppe-Seyler hielt einen Vortrag, in welchem er auf gewisse Mängel in der üblichen Methode der Futterstoff-Untersuchung hinwies, die von bedenklichem Einflusse auf die Erkennung der beim Stoffwechsel stattfindenden Processe seien. Es sei durchaus unzulässig, die aus Futterstoffen durch Aether extrahirbaren Substanzen schlechtweg als Fett zu bezeichnen, da dieselben zum gröfsten Theil aus Cerotinsäure, wachsartigen Körpern, Cholesterin, Lecithin und

zersetztem Chlorophyll neben wenig Fett bestehen. Der Vortragende wies auf die Bedeutung dieser Thatsache für die Frage nach dem Ursprunge des Bienenwachses hin. Da, wie erwähnt, die Bestandtheile des Bienenwachses sich fertig in den Pflanzen finden, so sei kein Grund zu der Annahme, dafs die Bienen in ihrem Körper Wachs erzeugen, zumal auch gar keine wachssecernirenden Organe in denselben nachgewiesen seien; es sei vielmehr wahrscheinlich, dafs die Bienen das Wachs fertig gebildet den Pflanzen entnehmen."

Nach dieser Annahme von Hoppe-Seyler müfste somit das sämmtliche Wachs, das von den Bienen zum Wabenbau verbraucht wird, eingesammelt werden und somit sich in dem Pollen, oder in den eingesammelten Nectarien vorfinden; denn Pollen und Honig, resp. Nectarien sind die einzigen Producte, welche von den Bienen eingetragen werden.

Durch die folgende Untersuchung ergab sich, dafs die Bienen das Wachs jedenfalls nicht mit dem Pollen eintragen. Da zugleich bekannt ist, dafs Bienen bei blofser wachsfreier Honignahrung kurze Zeit Wachs produciren und bei Zugabe von Pollen zu wachsfreiem Honig die Wachsproduction auf die Dauer anhält; so ist es klar, dafs, wenn im Pollen das Wachs nicht zugeführt wird, die Bienen es selbst produciren müssen.

Es galt vor Allem, eine Methode zu finden, um wenn auch nur annähernd die Fette vom Wachs zu trennen.

Der vom Alkohol und Aether völlig befreite Rückstand 1,5650 Grm. wurde wiederum in siedendem Aether gelöst und die erhaltene Lösung mit Natronlauge versetzt, wodurch die freien Säuren gebunden wurden, die wässerige Natronlauge von der ätherischen Lösung abgeschieden und auf die an dieselbe gebundenen Säuren untersucht. Zu diesem Zweck wurde die Natronlauge mit Salzsäure versetzt, wodurch die Fettsäuren sich ausschieden. Sie wurden von der Flüssigkeit

getrennt, in Alkohol gelöst, mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und zur Trockne eingedampft, hierauf die trockene Masse mit Aether behandelt, welcher das ölsaure Bleioxyd aufnahm, die Lösung mit verdünnter Salzsäure in einem mit Kohlensäure angefüllten Gefäfse geschüttelt, hierauf die ätherische Lösung der Oelsäure abgegossen, aus welcher sie dann in geringer Quantität dargestellt wurde. Der in Aether ungelöste Antheil der Bleisalze wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die ausgeschiedenen Fettsäuren in Aether gelöst und auf diese Weise vom Schwefelblei getrennt. Dieselben waren mit dem Farbstoff des Pollens verunreinigt, so dafs eine Schmelzpunktbestimmung nicht ausführbar war. Dieses Säuregemenge konnte Stearinsäure, Palmitinsäure und (Cerin) Cerotinsäure (den mit Alkalien leicht verseifbaren Bestandtheil des Wachses) enthalten. Der ätherische Auszug, welcher von der Natronlauge getrennt war, wurde vom Aether befreit und der Rückstand gewogen; er betrug 1,0900 Grm., mithin ergiebt sich für die Fettsäuren, Oelsäure und Cerotinsäure (nebst Farbstoff) 1,5650—1,0900 Grm. = 0,4750 Grm.

Die 1,0900 Grm. mufsten nun die Fette und das Wachs, resp. das Myricin enthalten, der andere Bestandtheil des Wachses, das Cerin, die Cerotinsäure, war bereits an Natron gebunden und mit den Fettsäuren abgeschieden. Das Myricin wird, wie Brodie gezeigt hat, durch verdünnte Kalilauge nicht verseift, weshalb es früher für ganz unverseifbar gehalten wurde; erst durch Schmelzen mit Kalihydrat und durch Kochen mit sehr concentrirter Alkalilösung läfst es sich verseifen. Es wurde daher, um die eigentlichen Fette zu verseifen, ganz verdünnte Kalilauge angewandt und mit derselben ungefähr 5 Tage auf dem Wasserbade die Masse behandelt, wobei man die Kalilauge nicht concentrirter werden liefs. Nach 5 Tagen wurde die Flüssigkeit von dem unverseiften Antheil abfiltrirt;

derselbe bestand aus Myricin, Flocken und Farbstoff und betrug 0,1270 Grm. Der Farbstoff konnte durch Alkohol zum Theil entfernt werden, so dafs zuletzt 0,1 Grm. Myricin übrig blieben. Dieser Rest löste sich nicht mehr in Alkohol, dagegen in Aether. Die Unlöslichkeit in Alkohol, die Löslichkeit in Aether und Steinkohlentheeröl, seine Unangreifbarkeit durch verdünnte Kalilauge, seine wachsartige Consistenz, alles dieses spricht für Myricin.

Die vom Myricin und Farbstoff abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Kochsalz versetzt und die gebildete Seife abgeschieden, die unterstehende Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt und im Wasserbade zur Trockne verdunstet.

Der Rückstand wurde mit Alkohol behandelt und auf diese Weise eine alkoholische Lösung von Glycerin erhalten. Das Glycerin wurde durch das beim Erhitzen mit saurem schwefelsaurem Kali sich bildende Acrolein unzweifelhaft nachgewiesen.

Aus der gebildeten Seife wurden die Fettsäuren durch Zersetzen mit Salzsäure abgeschieden; leider waren dieselben gleichfalls mit Farbstoff untermengt, der sich in denselben Lösungsmitteln auflöst, wie die Säuren, so dafs man ihn nicht gut von denselben entfernen und somit auch keine Schmelzpunktbestimmung mit den Fettsäuren vornehmen konnte.

Diese Untersuchung hat ergeben in

1,5650 Grm. Substanz

0,4750 Grm. freie Säuren: Fettsäuren, Oelsäure, Cerotinsäure

0,1270 Grm. Myricin und Farbstoff

0,9630 Grm. Fettsäuren und Glycerin nebst Farbstoff

1,5650.

Angenommen, die 0,4750 Grm. bildeten nur Cerotinsäure (denn die Fettsäuren habe ich nicht direct bestimmt), so hätten wir 0,5750 Grm. Wachs in 1,5650 Grm. Substanz (oder in

17,3900 Grm. Pollen), somit in 100 Pollen 3,3 Wachs *), eine Quantität, die lange nicht ausreicht, um das Wachs zu decken, welches von den Bienen zum Wabenbau verbraucht wird. Ich führe hier gleich ein Beispiel an, das ich am Ende dieser Abhandlung nochmals zu einem anderen Zwecke zu besprechen haben werde.

v. Berlepsch hat folgenden Versuch angestellt: Zwei Bienenschwärme, die beide ein gleiches Gewicht besassen, wurden in der Art gefüttert, dafs der eine nur Honig, der andere Honig und Pollen erhielt. Jeder Schwarm verzehrte in derselben Zeit ungefähr 1250 Grm. Honig, der eine aber noch aufserdem 117 Grm. Pollen. Der mit blofsem Honig gefütterte producirte in dieser Zeit 51 Grm. Wachs, der mit Honig und Pollen gefütterte dagegen 84 Grm. Wachs, somit 33 Grm. Wachs mehr. Diese 33 Grm. Wachs können nun entschieden nicht aus den 117 Grm. Pollen stammen; denn wenn man sogar in unserem Falle die sämmtlichen 1,565 Grm. als Wachs in Rechnung bringt, (d. h. in denselben weder Fettsäuren, noch Oelsäure, noch Fett annimmt, sondern nur Cerotinsäure und Myricin, was keineswegs der Fall ist, denn Oelsäure und Glycerin sind direct bestimmt), so wären in 117 Grm. Pollen immer nur 10,5 Grm. Wachs, was aber nicht einmal anzunehmen möglich ist. Die 33 Grm. Wachs müssen also von den Bienen selbst aus anderen Stoffen gebildet worden sein.

Der in Alkohol und Aether ungelöste Antheil 3,7300 Grm. wurde mit verdünnter Kalilauge behandelt, wodurch die stickstoffhaltige Substanz, der Kleber, sich auflöste; ungelöst blieben zurück 1,5300 stickstofffreie Pollenhäute, sog. Pollenin,

*) Hierbei mufs noch erwähnt werden, dafs leicht von den Zellenwänden beim Reinigen des Pollens etwas Wachs mitgenommen sein kann, da die Pollenmasse sehr schwer aus den Wachszellen herauszunehmen ist.

somit Eiweifs in Lösung 2,2 Grm., welche 0,343 Stickstoff entsprechen.

Zwei Stickstoffbestimmungen direct mit dem in Wasser unlöslichen Theil *) des Pollens ausgeführt ergaben:

I. In 0,4155 Grm. 0,026 N, in 5,2950 somit 0,33 N.

II. In 0,4065 Grm. 0,025 N, in 5,2950 somit 0,32 N.

Der in Wasser unlösliche Antheil 5,2950 Grm. des Pollens besteht also aus:

1,5650 Grm. Fett, Fettsäuren, Oelsäure, Wachs und Farbstoff.
2,2 Grm. Eiweifs = 0,343 N.
1,5300 Grm. Pollenhäute und in Wasser unlösl. Mineralbestandth.
5,2950 Grm.

Der wässerige Auszug des Pollens.

In den wässerigen Auszug waren von 17,3900 Grm. Pollen 12,0950 Grm. übergegangen. Diese Auflösung hatte eine saure Reaction, die wohl nicht allein von den gelösten Peptonen, sondern wahrscheinlich auch von Pectinsäure herrührte, denn die Reaction blieb auch nach dem Ausfällen der Peptone mit Alkohol sauer. Die wässerige Auflösung wurde mehrere Stunden lang gekocht, das geronnene Eiweifs abfiltrirt, getrocknet und gewogen. Es betrug 0,3800 Grm. Das Filtrat ziemlich weit abgedampft wurde mit Alkohol versetzt, wodurch die Peptone ausfielen. Ihr Gewicht betrug 0,5400 Grm. Nach diesen Bestimmungen waren 0,9200 Grm. stickstoffhaltige Substanz im wässerigen Auszug vorhanden, welche 0,14 N entsprechen, wenn man in den Peptonen den Stickstoffgehalt gleich dem in der Muttersubstanz annimmt. Bei dieser Annahme würde dieser Versuch nahezu mit den directen Stickstoffbestimmungen, die vom eingedampften wässerigen Auszug gemacht worden sind, übereinstimmen.

*) Dieser unlösliche Antheil vom Pollen wurde einer anderen Portion Pollen entnommen.

Es wurde nämlich ein wässeriger Auszug im Betrag von 7,7050 Grm. von 11,2300 Grm. Pollen herrührend, in einer gewogenen Platinschale zur Syrupconsistenz eingedampft und in dem Syrup der Stickstoff bestimmt.

I. In 0,5720 Grm. dieses Syrups waren enthalten 0,010 N, in 6,6 Syrup mithin 0,11 N.

II. In 0,5230 Grm. dieses Syrups waren enthalten 0,0092 N, in 6,6 Syrup mithin 0,10 N.

Diese 0,11 Grm. N sind in dem wässerigen Auszug von 11,23 Grm. Pollen enthalten, in dem wässerigen Auszug von 17,39 Grm. Pollen mithin 0,17 N, welche Zahl mit der oben angegebenen 0,14 N genügend übereinstimmt.

Die wässerige Lösung enthielt aufser Eiweifs und Peptonen noch Zucker, sogenannte Pectinstoffe und die in Lösung gegangenen Mineralbestandtheile. Der Zuckergehalt wurde nach der Knapp'schen Methode mittelst Cyanquecksilberlösung bestimmt. In 0,233 Grm. des oben erwähnten Syrups sind 0,1 Grm. Zucker, in 6,6 Grm. Syrup mithin 2,83 Zucker; diese 2,83 Grm. Zucker sind in dem wässerigen Auszug von 11,23 Pollen enthalten, somit in dem wässerigen Auszug von 17,39 Grm. Pollen 4,38 Zucker oder in 100 Theilen Pollen 25,12 Zucker.

Zusammenstellung.

Zur Analyse angewandt 17,39 Grm. wasserhaltiger Pollen:

in Wasser löslich	12,0950 Grm.	= 69,43 pC.
in Wasser unlöslich	5,2950 Grm.	= 30,57 pC.
	17,3900	100,00.

Der in Wasser unlösliche Antheil 5,2950 Grm. enthält:

1,5650 Grm.	Fettsäuren, Oelsäure, Cerotinsäure, Myricin, Fett, Farbstoff
2,2 Grm.	Eiweifs = 0,343 N
1,3151 Grm.	Pollenhäute (stickstofffrei)
0,2149 Grm.	in Wasser unlösliche Mineralbestandtheile
5,2950.	

Der in Wasser lösliche Antheil 12,0950 Grm. enthält:

4,38 Grm. Zucker			0,348
0,92 Grm. Eiweifs und Peptone	= 0,14 N		0,140
5,19 Grm. Wasser			0,483 N = 17,81

Eiweifs in 100 Theilen Pollen

0,30 Grm. in Wasser lösliche Mineralbestandtheile: phosphors. Kali

10,79 Grm.

Rest 1,30 Grm. Pectinstoffe (nicht direct bestimmt)

12,09 Grm.

In 100 Theilen des wasserhaltigen Bienenbrodes sind demnach enthalten:

Wasser	29,89 pC.
Asche	3,08 „
Eiweifs	17,81 „
Zucker	25,12 „
Fett, Fettsäuren, Cerotinsäure, Myricin, Oelsäure, Farbstoff	8,98 „
Pollenhäute . . .	7,56 „
Pectinstoffe . . .	7,42 „
	99,86 pC.

Die Beobachtungen, welche von Huber, Gundlach, Dumas, Milne-Edwards an den Bienen über die Bildung des Wachses angestellt wurden, hatten ihrer Zeit den Beweis geliefert, dafs bei blofser Honignahrung die Bienen Wachs produciren können. Die Bienenzüchter zeigten dann, dafs diese Wachserzeugung nur eine Zeit lang andauere. v. Berlepsch giebt z. B. an, dafs die Bienen 16 bis 18 Tage hindurch bei blofser Honignahrung bauten und Brut ansetzten, obwohl bald auffallend viele Leichen mit dick aufgetriebenen Hinterleibern auf den Bodenbrettern lagen. Das Sterben nahm von Tag zu Tag zu, die meisten Bienen waren sichtbar matt und ausgemergelt. (Bienenzeitung 1854, 241.)

Voit hat mit Zuhülfenahme dieser Beobachtungen und seiner Theorie über die Fettbildung in seiner Abhandlung „über die Fettbildung im Thierkörper" nachzuweisen versucht, dafs die Bienen das Wachs nicht aus den Kohlenhydraten bil-

den. Er sagt S. 155 : „Jedenfalls steht nach dem Gesagten fest, dafs von einem Beweis einer Wachsbildung aus Kohlenhydraten gar keine Rede sein kann.“ Weiter sagt Voit in seiner Abhandlung : „Ueber die Entwickelung der Lehre von der Quelle der Muskelkraft und einiger Theile der Ernährung seit 25 Jahren, München 1870, Verlag von Oldenburg,“ S. 80 und 81 : „Und warum redet Liebig jetzt nicht mehr von den Huber'schen und Gundlach'schen Versuchen an Bienen, während er früher sagte : 'wir kennen keinen schöneren und überzeugenderen Beweis der Fettbildung aus Zucker, als den Procefs der Wachsbildung aus den Bienen'; dieser Beweis ist durch mich durch richtige Auslegung der Versuche in sein gerades Gegentheil gekehrt worden.“

Ferner S. 81 : „Es steht jetzt schon fest, dafs die Kohlenhydrate als Material für die Fettbildung keine Hauptrolle spielen, da das Fett der Nahrung in vielen Fällen schon einen ansehnlichen Theil der angesetzten Fettmenge deckt; es könnte sich erst aus ihnen Fett bilden, wenn alles Fett der Nahrung und alles aus dem Eiweifs herrührende Fett abgelagert ist, und nur dann, wenn die genannten Stoffe nicht ganz hinreichen, wären sie für den Rest zu Hülfe zu nehmen. Ein derartiger Fall ist jedoch mit Sicherheit bis jetzt noch nicht beobachtet worden.“

Gegenwärtig glaube ich eine solche Beobachtung constatiren zu können. Voit führt in seiner Abhandlung über Fettbildung im Thierkörper folgenden Versuch an, den ich bereits oben kurz besprochen habe. Ich theile ihn an dieser Stelle mit Voit's Worten mit :

„Sehr schön wies Berlepsch *) den Einfluss des eiweifshaltigen Pollens auf die Wachsproduction nach. In einen

*) Bienenzeitung 1854, 241.

Stock I brachte er mit Pollen gefüllte, 1315 Grm. schwere Waben und 6 Stäbchen mit 66 Grm. Wachsanfängen; in einen Stock II dagegen leere Tafeln und ebenfalls 6 Stäbchen mit 66 Grm. Wachsanfängen. Die Bienen jedes Stockes wogen 1052 Grm. und erhielten 2338 Grm. Honig. Nach 10 Tagen wurden die Waben ausgenommen und gesehen, wie viel Wachs neu erzeugt worden war. Die Waben vom Stocke II wogen mit dem eingeschlossenen Honig 1118 Grm. mehr als die eingesetzten Wachsanfänge, und ohne Honig 51 Grm. mehr, d. h. es wurden *51 Grm. Wachs neu erzeugt* (also bei bloßer Honignahrung); es sind danach 1272 Grm. Honig im Körper der Bienen verbraucht und 1066 Grm. in den Waben aufgespeichert worden. Die Waben im Stocke I wogen mit dem eingeschlossenen Honig 1049 Grm. mehr als die eingesetzten Wachsanfänge und ohne Honig 84 Grm. mehr, d. h. *das neugebildete Wachs wog 84 Grm.*; in den Waben sind 965 Grm. Honig aufgespeichert und im Körper der Thiere 1257 Grm. Honig und 117 Grm. Pollen verbraucht worden. Die 117 Grm. Pollen lieferten 33 Grm. Wachs (= 65 pC.) mehr als die reine Honignahrung."

„Das Bienenwachs hat eine mittlere Zusammensetzung von

C	81,38
H	13,28
O	5,34.

„Trennt man den Stickstoff des Eiweifses als Harnsäure ab, so bliebe als Rest

C	38,02
H	5,90
O	9,07
	52,99."

Diese Ergebnisse können ohne vorgefafste Ideen beurtheilt keine Verwunderung erwecken. Wenn man sich denkt, dafs das Wachs ein Product der organischen Arbeit im Leibe

der Bienen ist, so ist es wohl klar, dafs alle Ursachen, welche die Gesundheit des Thieres gefährden, einen schädlichen Einfluſs auf die Wachserzeugung äufsern müssen; dahin gehört der Ausschlufs einer stickstoffhaltigen Nahrung. Mit reinem Honig erkranken die Bienen, mit stickstoffhaltigem Futter dagegen erhält sich die Gesundheit und damit die Arbeitskraft der Thiere, aber auch bei reiner Honignahrung erzeugen 1052 Grm. Bienen 51 Grm. Wachs; wenn man nun annimmt, dafs 45 Wachs aus 100 trockenem Eiweifs gebildet werden könnten, so gelangt man zu dem ziemlich auffallenden Resultat, dafs 1052 Grm. Bienen 455 Grm. Eiweifs im natürlichen Zustande (mit 75 pC. Wassergehalt) abgegeben haben müfsten, um das Material für die Wachsbildung zu liefern, sie würden demnach über 40 pC. von ihrem Körpergewicht an flüssigem Eiweifs enthalten müssen. Dieses ist ziemlich unwahrscheinlich.

Nach Voit lieferten im angegebenen Falle die 117 Grm. Pollen, resp. deren Eiweifsgehalt, die 33 Grm. Wachs. Nach meinen Untersuchungen enthält aber der von den Bienen in die Zellen eingestampfte Pollen *nur 2 bis höchstens 3 pC. Stickstoff*, *mithin 12,8 bis 19,2 pC. Eiweifs.* Voit läfst aus 100 Eiweifs 33,5 Harnstoff und 51,4 Fett oder 46,8 Harnsäure und 46,7 Fett entstehen, mithin könnte nach der von mir im Pollen bestimmten Menge Eiweifs sich aus *100 Grm. Pollen nur 6,5 bis 9,8 Grm. Fett oder 5,9 Grm. bis 8,9 Grm. Fett bilden* (je nachdem man aus 100 Eiweifs 51,4 oder 46,7 Grm. Fett entstehen läfst); *aus 117 Grm. Pollen könnten also entstehen 7,6 bis 11,4 Grm. Fett oder 6,9 bis 10,4 Grm. Fett*, also noch weniger Wachs, da der Kohlenstoffgehalt des Wachses höher als der des gewöhnlichen Fettes ist; dem Kohlenstoffgehalt nach entsprechen nämlich 100 Fett 94 Wachs, also 6,9 Fett = 6,5 Wachs und 10,4 Fett = 9,7 Wachs.

Es liegt also hiernach gar keine Möglichkeit vor, die gebildeten 33 Grm. Wachs aus dem Eiweifs des Pollens abzuleiten; denn 117 Grm. Pollen sind nicht 117 Grm. Eiweifs. Sogar bei Zuziehung des in 117 Grm. Pollen fertig gebildeten Wachses kann man immer noch die 33 Grm. Wachs aus dieser Menge Pollen nicht entstehen lassen; denn wie ich gezeigt habe sind in 100 Theilen Pollen höchstens gegen 3 Th. Wachs enthalten, neben Fett und Fettsäuren; aber wenn wir sogar die ganze gefundene Menge Wachs, Fett, Fettsäuren (Oelsäure, Farbstoff) zu Hülfe nehmen und es als fertiges Wachs im Pollen annehmen, so hätten wir in 117 Grm. Pollen ungefähr 12 Grm. fertiges Wachs *), dazu das aus Eiweifs gebildete Fett resp. Wachs im Betrag von höchstens circa 10 Grm., mithin immer nur erst gegen 22 *Grm.* Wachs. Hält man dagegen an den von mir gefundenen Zahlen fest, so können bei Annahme von Voit's Fettbildungstheorie aus 117 Pollen nur ungefähr 13 Grm. Wachs gebildet werden (3,5 Grm. fertig gebildetes Wachs und im besten Falle 10 Grm. Wachs aus dem Eiweifs).

Es spricht somit dieser Versuch nicht dafür, dafs die Bienen aus dem Eiweifs des Pollens das Wachs produciren; man sieht im Gegentheil, dafs die im Pollen enthaltene geringe Eiweifsmenge lange nicht hinreicht, um aus derselben die grofse Menge Wachs abzuleiten. Die Bienen müfsten unverhältnifsmäfsig mehr Pollen fressen, um aus dem Eiweifs desselben die grofsen Mengen Wachs produciren zu können. Der Einwurf, dafs ich den Pollen, mit dem v. Berlepsch seine Bienen gefüttert hat, nicht analysirt, dessen Stickstoffgehalt nicht bestimmt habe, kann keinen Einfluſs auf die von mir

*) Was anzunehmen ganz unzulässig ist, wie in dem Abschnitt bei der Trennung des Wachses vom Fett gezeigt worden ist.

gemachten Schlüsse üben; denn die Untersuchungen und bei jetzt bekannten Thatsachen sprechen dafür, dafs der von den Bienen in den Zellen eingestampfte Pollen eine Zusammensetzung besitzt, die zwischen sehr engen Grenzen schwankt. Der Stickstoffgehalt, Wassergehalt u. s. w. bei den beiden Brandenburger Sendungen ist nahezu gleich, eben so der Stickstoffgehalt im Pfälzer Pollen. Auch der Stickstoffgehalt im wässerigen Auszug des Pollens, welcher von Herrn Aubry in Weyhenstephan bestimmt wurde, stimmt nahezu mit dem von mir im wässerigen Auszug des Pollens bestimmten Stickstoffgehalt.

Ich bemerke zum Schlufs, dafs ich die Absicht habe, im Laufe des kommenden Sommers mit einem der ausgezeichnetsten und erfahrensten Bienenkenner Deutschlands, Herrn Lehrer W. Vogel in Lehmannshöfel in Brandenburg, dem ich bei dieser Gelegenheit öffentlich meinen wärmsten Dank für die freundliche und so überaus freigebige Zusendung des Bienenbrodes ausspreche, directe Versuche in dieser Richtung anzustellen; der Pollen und Honig, mit dem die Bienen gefüttert werden sollen, wird analysirt und vor Allem der Stickstoffgehalt genau bestimmt werden. Es soll auch ein gewogener Bienenschwarm, dessen Gesammtstickstoffgehalt bestimmt sein wird, eine Zeit lang mit blofsem wachsfreiem Honig gefüttert werden. Am Schlufs der Versuchszeit wird das gebildete Wachs, das Gewicht des Bienenschwarmes und dessen nunmehriger Gesammtstickstoffgehalt bestimmt werden.

München, Februar 1872.

Studien über die Verbindungen aus der Camphergruppe;

von *J. Kachler.*

(Eingelaufen den 13. März 1872.)

Zweite Abhandlung.

Campholsäure, $C_{10}H_{18}O_2$.

Darstellung und Eigenschaften. — Die ersten Mittheilungen über diese Säure hat Delalande *) gemacht.

Er erhielt sie durch die Oxydation von Campherdampf mittelst Kalikalk, der auf 300 bis 400° erhitzt war. Dieses Verfahren ist, wie sich Delalande selbst und nach ihm Barth **) überzeugt haben, höchst unsicher, und die Ausbeute sinkt aus nicht ganz ermittelten Gründen oft bis auf ein Minimum herab. Viel besser schien sich die von Malin ***) nach einer Beobachtung von Hlasiwetz ausgearbeitete Methode zur Darstellung der Säure zu eignen, wonach eine siedende Lösung des Camphers in Steinöl mit Kalium behandelt wird. Neben Borneol bildet sich hierbei Campholsäure. Baubigny †), der den Campher in einer Lösung von Toluol mit Natrium behandelt hatte, erhielt jedoch nur Borneolnatrium und Camphernatrium, eine Angabe die ich bestätigen kann.

Ich habe daher den Versuch Malin's wiederholt, um mir mittelst desselben eine gröfsere Menge der Säure zu verschaffen. Ich beobachtete auch Alles was Malin beschreibt,

*) Ann. chim. phys. 1841, **1**, 120; Journ. f. prakt. Chem. **23**, 387; diese Annalen **38**, 337.

) Diese Annalen **107, 249.

***) Daselbst **145**, 201.

†) Zeitschrift für Chemie 1866, 628.

wenn man sich eines Steinöls von hohem Siedepunkte bedient. Mit Steinöl vom Siedepunkte unter 100° dagegen ist die Bildung der Campholsäure eine höchst unvollkommene und die Ausbeute sehr gering, so dafs man bald erkennt, wie die Temperatur eine Hauptbedingung für das Gelingen der Operation ist.

Ich beschickte mehrere Retorten mit je 50 Grm. Campher, in 100 bis 120 CC. Steinöl von 130° Siedepunkt gelöst, verband die aufrecht stehenden Hälse mit etwa 3 Fufs langen Glasröhren, und trug in die erhitzte Lösung allmälig das Kalium in erbsengrofsen Stücken ein. Wie auch Malin angiebt, bildet sich, während die Flüssigkeit bräunlich wird und das Kalium verschwindet, eine krümliche Ausscheidung, die wahrscheinlich ein Gemenge von Campherkalium, Borneolkalium und campholsaurem Kali ist. Wenn die Kaliumstücke in der siedenden Masse nicht mehr oder nur sehr träge verschwinden, entfernt man das Feuer, läfst etwas abkühlen und gieſst das Flüssige ab. Die an den Wänden der Retorte haftende Krystallmasse wird dann in passender Weise losgelöst, auf einem Tuch gesammelt, und nachdem etwa noch vorhandene Kaliumstücke entfernt sind, abgepreſst. Ich erhielt im Durchschnitt 80 pC. solcher Salzmasse vom angewandten Campher. Nach dem Zerreiben behandelt man mit Wasser, filtrirt von dem ausgeschiedenen Campher und Borneol ab, und übersättigt mit Schwefelsäure. Die ausgeschiedenen etwas gefärbten Campholsäureflocken ballen sich beim Umrühren zu einer weichen Masse zusammen. Die davon abgegossene Flüssigkeit giebt mit Aether ausgeschüttelt noch etwa den vierten Theil der gefällten Säure. Von 100 Theilen Campher erhielt ich auf diese Weise zwischen 20 bis 22 Theile Campholsäure.

Die Reinigung dieses Rohproductes ist leicht. Nachdem man es in einer Schale durch Schmelzen auf dem Wasserbade vom Wasser befreit hat, füllt man es in eine Retorte und

destillirt. Das sogleich erstarrende Destillat wird erst gegen das Ende der Destillation gelblich gefärbt; in der Retorte bleibt ein ganz geringer kohliger Rückstand. Von einer kleinen Menge einer öligen Verunreinigung befreit man die zerriebene Säure durch Pressen zwischen Leinwand und Papier in einer Schraubenpresse. Nun löst man den Prefskuchen in der eben hinreichenden Menge verdünnter Lauge, filtrirt nöthigenfalls und versetzt die Lösung mit concentrirter Aetzlauge, wodurch die Alkalisalze als sandige Niederschläge gefällt werden. Von der Flüssigkeit befreit, löst man diese neuerdings in Wasser und zersetzt mit Salzsäure. Nunmehr fällt die Campholsäure in blendend weifsen Flocken heraus, welche nach dem Waschen mit kaltem Wasser umkrystallisirt oder umdestillirt werden können.

Aus Aetherweingeist krystallisirt sie in weichen, aus unregelmäfsigen Blättern bestehenden knolligen Aggregaten. Kaltes Wasser löst nur Spuren auf; lange bevor es den Siedepunkt erreicht schmilzt die Säure, dann löst sie sich beim Kochen einem kleinen Theile nach auf, und dieser fällt beim Erkalten wieder in krystallinischen Flocken heraus. Sie ist mit den Wasserdämpfen flüchtig. Delalande führt den Schmelzpunkt von 80° für die Säure an. Ich habe beobachtet, dafs bei dieser Temperatur auf Wasser schwimmende Säure allerdings zu einer weichen butterartigen Masse wird. In Haarröhrchen aufgesaugte Säure an einem empfindlichen Thermometer befestigt und im Oelbade erhitzt schmolz indessen erst bei 95° C. Ich fand bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3236 Grm. krystallisirte, bei 100° getrocknete Säure gaben 0,8366 Kohlensäure und 0,3078 Wasser.

	$C_{10}H_{18}O_2$	Gefunden
C	70,58	70,51
H	10,58	10,57.

Die Campholsäure löst sich in rauchender Salpetersäure auf und Wasser fällt sie aus dieser Lösung unverändert; ein

Nitroproduct wird hierbei nicht gebildet. Kochende Salpetersäure oxydirt sie langsam, aber vollständig. Verjagt man hierauf die überschüssige Salpetersäure, so hinterbleibt ein schwach gefärbter Syrup, der bei langem Stehen spärlich Krystalle ansetzt, die sich als Camphersäure erweisen. Löst man diesen Syrup in kaltem Wasser, filtrirt von der Camphersäure ab und sättigt das Filtrat mit Ammoniak, versetzt mit Chlorbaryum und erhitzt, so fällt reichlich ein krystallinisches Barytsalz heraus, welches seinen Eigenschaften und der Analyse nach nichts anderes ist als camphoronsaurer Baryt.

0,2885 Grm. bei 210° getrocknet gaben 0,2365 schwefelsauren Baryt.

	$C_9H_9Ba_3O_5 + H_2O$	Gefunden
Ba	48,87	48,20.

Die Oxydation der Campholsäure läfst sich daher ausdrücken durch :

$$\underset{\text{Campholsäure}}{C_{10}H_{18}O_2} + O_3 = \underset{\text{Camphersäure}}{C_{10}H_{16}O_4} + H_2O \text{ und}$$

$$\underset{\text{Camphersäure}}{C_{10}H_{16}O_4} + O_5 = \underset{\text{Camphoronsäure}}{C_9H_{12}O_5} + CO_2 + 2H_2O$$ *).

Campholsaure Salze.

Die Campholsäure löst sich leicht in verdünnten alkalischen Flüssigkeiten. Die Salze des Kaliums uud Natriums haben die Eigenthümlichkeit, dafs sie aus ihren nicht zu verdünnten Lösungen durch einen Zusatz concentrirter Aetzlauge weifs, flockig oder sandig krystallinisch gefällt werden.

Das *Kalisalz* hat Malin beschrieben. Es bildet blätterige Krystalle, aufserordentlich löslich in Wasser, aber nicht hygroscopisch, in der Wärme unter Wasserverlust matt werdend; seine Formel ist $C_{10}H_{17}KO_2$ (bei 100° getrocknet).

Das *Natronsalz* habe ich durch genaues Absättigen der Säure mit verdünnter Lauge und Eindampfen unter der Luftpumpe in der Form von perlglänzenden benzoësäureähnlichen

*). Diese Annalen **159**, 286.

Blättern erhalten. An den Rändern der Schale effloresciren meist zu Büscheln vereinigte Gruppen mehr nadelförmiger Krystalle. Zwischen Papier abgepreſst ergab das bei 100° getrocknete Salz einen Natriumgehalt, welcher der Formel $C_{10}H_{17}NaO_2$ entspricht.

0,3294 Grm. gaben 0,1186 schwefelsaures Natron.

	$C_{10}H_{17}NaO_2$	Gefunden
Na	11,98	11,67.

Ammonsalz. — Die Lösung der Campholsäure in Ammoniak trocknet zu einem strahlig-krystallinischen Salze ein, welches in der kleinsten Menge Wasser löslich ist. Bei längerem Stehen über Schwefelsäure verliert es etwas Ammoniak und löst sich dann nicht mehr vollständig in Wasser auf.

Das *Kalksalz* erhielt Delalande aus einer erhitzten ammoniakalischen Lösung der Säure durch Zersetzung mit Chlorcalcium. Er beschreibt es als ein krystallinisches Pulver. Ist die Flüssigkeit nicht sehr concentrirt, so erscheint es, wie ich fand, in der Gestalt kleiner glänzender zu Flocken vereinigter Nadeln. Die Formel ist nach Delalande $C_{10}H_{17}CaO_2$.

Des *Barytsalz*, wie das Kalksalz dargestellt. bildet etwas leichter lösliche, aber besser ausgebildete nadelförmige Krystalle.

Magnesiasalz. Salpetersaure Magnesia bewirkt in einer Lösung des Ammonsalzes einen dicken Niederschlag, der aus mikroscopischen Nadeln besteht.

Zinksalz. — Mikroscopische Nadeln, die durch Zersetzung des Ammonsalzes mit schwefelsaurem Zink sofort aus der Flüssigkeit fallen.

Kupfersalz. — Amorpher, lichtgrüner Niederschlag, aus dem Ammonsalz mit essigsaurem Kupfer entstehend.

Das *Silbersalz* ist ein weifser ziemlich lichtbeständiger Niederschlag, der aus einer Lösung des campholsauren Ammoniaks mit salpetersaurem Silber entsteht. Delalande fand es nach der Formel $C_{10}H_{17}AgO_2$ zusammengesetzt.

Den *Aether* der Campholsäure konnte ich nach dem gewöhnlichen Verfahren, eine weingeistige Lösung mit Salzsäure

zu behandeln und dann mit Wasser zu fällen, nicht erhalten; der ausgeschiedene butterige Krystallbrei erwies sich als unveränderte Campholsäure.

Campholsäure und Brom.

Erhitzt man in einer zugeschmolzenen Röhre 1 Molecul Campholsäure mit 2 Atomen feuchten Broms im Wasserbade, so verwandelt sie sich nach einigen Stunden in eine zähe gelbrothe Masse. Beim Oeffnen der Röhre entweicht viel Bromwasserstoff und der Röhreninhalt wird dann meistens nach einiger Zeit krystallinisch. In Wasser ist derselbe kaum löslich, in heifsem Alkohol dagegen löst er sich ziemlich leicht und die Lösung läfst beim Erkalten farblose nadelförmige Krystalle fallen, die nach einmaligem Umkrystallisiren schon rein sind. Sie sind nicht, wie zu vermuthen gewesen wäre, bromhaltig; aus den Zahlen, die die Analyse gab, läfst sich vielmehr die Formel $C_{10}H_{14}O_4$ rechnen, welche dem Oxycamphersäureanhydrid Wreden's *) entspricht, und in der That stimmen auch die Eigenschaften und der Schmelzpunkt (gefunden 200°) mit Wreden's Beschreibung dieser Säure überein.

0,3181 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,7070 Kohlensäure und 0,2071 Wasser.

	$C_{10}H_{14}O_4$	Gefunden
C	60,61	60,61
H	7,08	7,23.

Um die Entstehung des Oxycamphersäureanhydrids aus Campholsäure zu erklären, wird man folgenden Vorgang annehmen müssen :

$$\underset{\text{Campholsäure}}{C_{10}H_{18}O_2} + \dot{2}H_2O + 8Br = \underset{\text{Oxycamphersäureanhydrid.}}{C_{10}H_{14}\dot{O}_4} + 8BrH$$

Diese Gleichung verlangt eine viel gröfsere Brommenge, als ich wirklich angewendet hatte; ich fand aber auch, dafs

*) Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 8, 552.

man dem gelben Röhreninhalt mit kaltem Weingeist einen Theil unveränderter Campholsäure entziehen kann, der in der Mutterlauge bleibt, wenn man das Ganze sofort in siedendem Alkohol auflöst, während das Oxycamphersäureanhydrid beim Erkalten schnell herausfällt. Als ich hierauf die ganze berechnete Brommenge unter Zusatz von etwas Wasser auf Campholsäure wirken liefs, erhielt ich jedoch statt einer vermehrten Ausbeute an Oxycamphersäureanhydrid, neben diesem ein braunes zähes Bromproduct, welches ich nach vergeblichen Versuchen, es zu reinigen, der Destillation unterwarf. Während viel Bromwasserstoff entwich, destillirte ein Oel über, in welchem sich nach einigen Tagen ziemlich reichlich Krystalle bildeten, die durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol rein und farblos erhalten werden konnten. Sie erwiesen sich allen Eigenschaften nach als Camphersäureanhydrid (gefundener Schmelzpunkt 220°; Malaguti fand 220°).

0,2137 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,5138 Kohlensäure und 0,1490 Wasser.

	$C_{10}H_{14}O_3$	Gefunden
C	65,93	65,57
H	7,68	7,74.

Das Brom wirkt demnach bei Gegenwart von etwas mehr Wasser im Wesentlichen nur oxydirend, und es entsteht ähnlich wie bei der Oxydation mit Salpetersäure, Camphersäure oder deren gebromtes Anhydrid, welches weiterhin in Oxycamphersäureanhydrid übergeht.

Campholsäure und Phosphorchlorid.

Phosphorchlorid wirkt auf Campholsäure schon in der Kälte leicht und heftig ein. Unter einer stürmischen Salzsäureentwickelung verwandelt sich alles in eine farblose dünne Flüssigkeit, von der durch fractionirte Destillation zuerst das Phosphoroxychlorid getrennt werden kann.

Das Chlorid der Campholsäure ist ohne grofsen Verlust destillirbar, ein farbloses, an der Luft etwas rauchendes, mit

Wässer zersetzbares Oel, welches zwischen 222 und 226° aufgefangen Zahlen gab, wie sie nach der Gleichung

$$C_{10}H_{18}O_2 + PCl_5 = C_{10}H_{17}OCl + POCl_3 + HCl$$

zu erwarten waren.

0,2468 Grm. Substanz gaben 0,1895 Chlorsilber.

	$C_{10}H_{17}O.Cl$	Gefunden
Cl	18,83	18,98.

Trockene Destillation campholsaurer Salze.

Das Resultat dieser Reaction ist nach Delalande die Bildung einer Verbindung $C_{19}H_{34}O$, des „Campholons", entstanden nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Campholsäure}}{2\,C_{10}H_{18}O_2} = \underset{\text{Campholon}}{C_{19}H_{34}O} + CO_2 + H_2O.$$

Delalande hatte nur mit geringen Mengen Substanz gearbeitet und konnte das entstandene Oel nicht genügend reinigen. Ich habe daher den Versuch mit gröfseren Mengen Material (20 Grm.) wiederholt und Folgendes gefunden. Bei der Destillation eines innigen Gemisches von campholsaurem Kali und Natronkalk erhält man ein zunächst noch bräunlich gefärbtes, im Geruche etwas an Petroleum erinnerndes Oel, welches auch nach dem Rectificiren über gebrannten Kalk noch gelb bleibt. Auch hat dieses Rectificat noch keinen constanten Siedepunkt (130 bis 160°); allein seine Zusammensetzung entspricht wirklich den Zahlen, welche Delalande für sein Campholon gefunden hatte.

I. 0,3338 Grm. gaben 1,0010 Kohlensäure und 0,3544 Wasser.

II. 0,2091 Grm. gaben 0,6241 Kohlensäure und 0,2265 Wasser.

		Gefunden		
	$C_{19}H_{34}O$	I.	II.	Delalande
C	82,01	81,79	81,40	82,8
H	12,23	11,79	12,03	11,6.

Die Bestimmung der Dampfdichte jedoch bewies mir, dafs diese hohe, einem Keton entsprechende Formel nicht richtig sein könne. Ich fand 4,25, statt, wie die Rechnung verlangen

würde, 9,62. Die von mir gefundene Zahl entspricht vielmehr jenem Kohlenwasserstoffe C_9H_{16}, welchen Delalande *Campholen* nennt und welcher durch die Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Campholsäure entsteht. Es war daher anzunehmen, dafs das Campholon im Wesentlichen Campholen ist, mit einem sauerstoffhaltigen Nebenbestandtheile. Als ich hierauf mein Product wiederholt über Natrium rectificirte, wurde es vollständig farblos, bekam den Siedepunkt 135 bis 137° (das Campholen Delalande's siedet bei 135°) und ergab bei der Analyse wenigstens annähernd die von der Formel C_9H_{16} verlangten Zahlen.

	C_9H_{16}	Gefunden
C	87,10	87,03
H	12,90	11,91.

Eine wiederholte Bestimmung der Dampfdichte ergab 4,47 statt 4,34.

Das Campholon ist demnach aus der Reihe der Campholsäurederivate zu streichen.

Die Zersetzung der Campholsäure bei der trockenen Destillation ihrer Verbindungen mit Alkalien scheint zunächst unter Austritt von Ameisensäure zu erfolgen, welche hinterher als kohlensaures Salz erhalten wird.

$$\underset{\text{Campholsäure}}{C_{10}H_{18}O_2} = \underset{\text{Campholen}}{C_9H_{16}} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{CH_2O_2}$$

Camphinsäure.

Berthelot*) hat bekanntlich mit diesem Namen eine Säure bezeichnet, welche aus der Einwirkung einer concentrirten alkoholischen Kalilösung auf Campher hervorgehen soll. Daneben bildet sich Borneol und ergiebt die einfache Bildungsgleichung:

$$2(C_{10}H_{16}O) + KHO = C_{10}H_{18}O + C_{10}H_{15}KO_2.$$

*) Ann. chim. phys. [3] **56**, 94.

Diese Reaction ist seitdem oft als eine fundamentale in Beziehung auf die Constitution des Camphers betrachtet worden, denn sie ist dieselbe, nach welcher viele aromatische Aldehyde in correspondirende Alkohole und Säuren umgesetzt werden.

Leider erschwerten die Eigenschaften der Camphinsäure ihre Reinigung so sehr, dafs Berthelot sie so wenig wie ihre Salze analysiren konnte.

Der Beschreibung nach ist sie ein mehr oder weniger gefärbtes, beinahe festes Harz, und die Lösungen ihrer Salze geben beim Verdunsten nur unkrystallisirbare Syrupe oder amorphe Massen. Indessen hat Wheeler *) die freie Säure und ihr Bleisalz vor einigen Jahren mit folgenden Resultaten analysirt :

	$C_{10}H_{16}O_2$	Gefunden
C	71,43	70,50
H	9,52	9,91
	$C_{10}H_{15}PbO_2$	
Pb	38,27	38,77.

Diese wenigen Angaben schienen mir für eine Charakteristik der Camphinsäure nicht zureichend zu sein, und ich habe daher nach Berthelot's Angaben mir eine Quantität der Verbindung für ausgedehntere Versuche dargestellt. Die Ausbeute ist, wie er angiebt, am gröfsten, wenn man in Glasröhren bei 180 bis 200° arbeitet. Man beschickt nach ihm etwa ein Dutzend Röhren mit je 10 Grm. Campher, 5 Grm. Aetzkali und 25 bis 30 Grm. gewöhnlichem Alkohol und erhitzt 8 bis 10 Stunden. Es bleibt jedoch auch unter diesen Verhältnissen noch ein beträchtlicher Theil Campher unzersetzt. Bei 100° geht die Reaction, wenn auch viel langsamer und unvollkommener, gleichfalls vor sich. Nach 170 Stunden fand Berthelot den achten Theil des Camphers unzersetzt. Trotz

*) Diese Annalen **146**, 84.

dieser geringen Ausbeute zog ich doch, nachdem ich erfahren hatte, dafs man bei der Operation in Röhren durch das Bersten derselben leicht noch gröfsere Verluste hat, es vor, in offenen Gefäfsen zu arbeiten und durch die Dauer der niedrigen Temperatur den Mangel an Druck zu ersetzen. Ich hatte dabei den Vortheil, viel gröfsere Mengen Campher (½ Pfd.) in Arbeit nehmen zu können. Ich brachte die Materialien in eine grofse eiserne, mit einem Rücklaufkühler verbundene Flasche und erhielt sie darin 250 Stunden unausgesetzt im Sieden. Die noch heifse Masse in eine Schale ausgegossen, wird beim Erkalten von ausgeschiedenem Campher, Borneol und überschüssigem Aetzkali zu einem weichen Brei. Nach dem Verdünnen mit Wasser läfst sich die milchige Flüssigkeit durch ein Tuch abseihen. Sie enthält aufser dem freien und camphinsauren Kali noch eine gewisse Menge der beiden Campherarten; diese wurden zuvor durch Ausschütteln mit Aether entfernt, wodurch die Lösung klar wurde. Aus dieser Flüssigkeit wurde der aufgelöste Aether durch Erwärmen verjagt. Nunmehr fiel aus der wieder erkalteten Flüssigkeit beim Absättigen mit verdünnter Schwefelsäure eine schwach rehfarbige, flockige, sich leicht ballende harzige Masse von roher Camphinsäure heraus. Der Rest dieser Säure, der noch in der sauren Flüssigkeit enthalten sein konnte, wurde durch Ausschütteln mit Aether zu gewinnen gesucht. In der That blieb nach dem Abdestilliren des Aethers noch etwa ein Viertel der früher durch Ausfällen erhaltenen Masse in der Form eines klaren bräunlichen harzigen Syrups zurück. Der herausgefallene, so wie der ausgeschüttelte Antheil löste sich in verdünnten Laugen leicht zu einer trüben Flüssigkeit, welche durch ein nasses Filter klar filtrirt werden konnte. Aus dem Filtrate fällten dann Säuren die Substanz neuerdings in backenden Flocken, die sich zu einem zähen Harz vereinigten.

Nach der ganzen Entstehungsweise der Camphinsäure konnte man nun die Vermuthung hegen, dafs sich hierbei auch eben so gut Campholsäure bilden könne (Delalande bringt bei seinem Verfahren Campherdampf mit heifsem Natronkalk zusammen). Ich habe daher in der erhaltenen rohen Camphinsäure zunächst nach Campholsäure gesucht, und da ich früher gefunden hatte, dafs die Campholsäure mit Wasserdämpfen ziemlich flüchtig ist, so kochte ich das erhaltene Präparat in einer Retorte mit vorgelegtem Kühler andauernd mit Wasser. Das starke Stofsen der Flüssigkeit hob ich durch einen hineingesteckten Stab von Holzkohle. Wirklich condensirte sich auch sehr bald im Kühlrohre eine farblose butterartige Masse, die von Zeit zu Zeit in die Vorlage gespült wurde, in der sich ein durch weifse Flocken getrübtes Destillat gesammelt hatte. Nachdem ich so einen ganzen Tag lang die Camphinsäure mit Wasser, welches von Zeit zu Zeit erneuert wurde, im Sieden erhalten hatte, und zuletzt nur klares Wasser überging, war die Säure in der Retorte zu einem gelblichen zähen, beim Auskühlen harten brüchigen Harz geworden. Aus dem Destillat aber konnte ich leicht so viel von der übergegangenen Substanz sammeln, um alle Versuche zur Feststellung der Identität derselben mit Campholsäure anzustellen. Ich habe nach dem angegebenen Verfahren die Camphinsäure mehrmals dargestellt und mich überzeugt, dafs ein ansehnlicher Theil derselben nichts anderes ist als Campholsäure.

Destillirt man die rohe Camphinsäure für sich, ein Versuch den schon Berthelot angestellt hatte, so erhält man ein dickliches gelbes Oel, in welchem sich nach einiger Zeit Krystalle bilden. Auch Berthelot hatte die Bildung eines krystallinischen Sublimates bemerkt, welches schwerlich etwas anderes war, als Campholsäure. Berthelot hatte auch schon beobachtet *), dafs die Verbindungen seiner Camphinsäure mit

*) Ann. chim. phys. [3] **56**, 96.

Kali und Natron fast unlöslich in concentrirten alkalischen Laugen sind; eine Erscheinung, die sich durch das gleiche Verhalten der campholsauren Salze der Alkalien leicht erklärt.

Was aber das, durch Auskochen von Berthelot's roher Camphinsäure erhaltene spröde Harz betrifft, so kann man dasselbe wohl unmöglich als eine besondere, den Campher charakterisirende Säure betrachten. Es hat allerdings schwach saure Eigenschaften, löst sich in Ammoniak und verdünnten Alkalien trüblich auf und giebt in seiner ammoniakalischen Lösung mit Chlorcalcium und Chlorbaryum amorphe, schnell zähe werdende Niederschläge von Calcium- und Baryumverbindungen. Von einer Analyse derselben stand ich jedoch ab, einmal weil ich von ihrer Reinheit nicht überzeugt sein konnte, und zum zweiten weil ich fand, dafs, wenn man diesen resinösen Antheil der sogenannten Camphinsäure mit Aetzkali schmilzt, eine grofse Menge Campherdampf sich entwickelt, während der Rest der Oxydation durch das Kali so hartnäckig widersteht, wie ein Terpenharz *). Es läfst sich daher behaupten, dafs die Camphinsäure Berthelot's nicht existirt, und dafs das, was man bisher dafür gehalten hat, ein Gemische ist von Campholsäure mit einem sauren Harz, welches wahrscheinlich aus der Condensation und Oxydation mehrerer Camphermolecule entstanden ist.

Ein wahre chemische Verbindung von der Formel $C_{16}H_{16}O_2$ ist bis jetzt nur in der Form des sogenannten Oxycamphers von Wheeler **) bekannt, der indessen keine sauren Eigenschaften zu haben scheint.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

*) Vgl. Barth, Zeitschr. f. Chem. 1867, 508.

**) Diese Annalen 146, 83.

Umwandlung von Rohrzucker in Glucose durch Einwirkung des Lichtes;

von *F. M. Raoult* *).

Man nimmt jetzt allgemein an, dafs eine Lösung von Rohrzucker bei gewöhnlicher Temperatur, wenn die Einwirkung von Fermenten ausgeschlossen ist, sich für unendliche Zeit in Geschmack und chemischen Eigenschaften unverändert erhalte; dieſs ist jedoch nicht der Fall. Ich habe wiederholt beobachtet, dafs Rohrzuckerlösungen sich mit der Zeit verändern und mehr oder weniger vollständig in Glucose übergehen können. Der folgende Versuch zeigt, dafs diese Umwandlung durch die Einwirkung des Lichtes bedingt ist.

Ich löste 10 Grm. weifsen Zucker in 50 Grm. reinem Wasser auf; gleiche Volume dieser Lösung wurden in zwei Röhren von weifsem Glas gegeben und einige Minuten lang gekocht; darauf wurden die Röhren, ehe noch die Luft wieder eintreten konnte, zugeschmolzen. Die so hergerichteten Röhren wurden nun die eine an einen vollkommen dunkelen Platz, die andere in's Helle gestellt, jedoch beide nebeneinander, um gleicher Temperaturveränderungen bei beiden sicher zu sein. Nach fünf Monaten öffnete ich die Röhren; die Lösungen waren vollkommen klar und enthielten keinerlei mikroscopische Vegetation. Diejenige, welche ich im Dunkeln aufbewahrt hatte, trübte die Barreswil'sche kalische Kupferlösung nicht, enthielt also keine Glucose. Die Zuckerlösung dagegen, welche dem Licht ausgesetzt gewesen war, gab mit dem gleichen Reagenz einen reichlichen rothen Niederschlag; es ergab sich, dafs etwa die Hälfte des anfänglich darin enthaltenen Rohrzuckers invertirt war. Durch die Einwirkung des Lichtes also verwandelt der Rohrzucker in wässeriger Lösung sich allmälig in Glucose.

Daraus ergiebt sich, dafs ein Syrup viel Glucose enthalten kann, selbst wenn zu seiner Bereitung nur Rohrzucker angewendet wurde, und dafs ein solches Präparat seines Glucosegehaltes wegen nicht nothwendig als gefälscht zu betrachten ist.

---

*) Ann. chim. phys. [4] **22**, 299.

Ueber die Azoverbindungen des Resorcins;

von *P. Weselsky.*

(Eingelaufen den 13. März 1872.)

Trichlorphenol verwandelt sich, wie zuerst Faust gezeigt hat *), unter dem Einflusse der Salpetersäure in Bichlorchinon, $C_6H_3Cl_3O + NO_3H = C_6H_2Cl_2O_2 + HCl + NO_2H$. Die Reaction verläuft sehr glatt, das neue Product wird sofort fast ganz rein und beinahe in der theoretischen Menge erhalten **).

Faust's Mittheilung war mir entgangen, als ich selbst das Verhalten des Trichlorphenols zu salpetriger Säure beschrieb ***).

Ich erwähne meine eigene Beobachtung nur, weil sie mich dazu führte, das Phenol selbst, und nach dem freundlichen Rath von Professor Hlasiwetz auch eines der Bihydroxylphenole, das Resorcin, auf ihr Verhalten zu salpetriger Säure zu untersuchen; Versuche, die ich gleichzeitig anstellte und von denen der mit dem Resorcin sogleich ein unerwartetes interessantes Resultat gab, während der mit dem Phenol zwar ähnlich, aber viel weniger exact verlief, so dafs ich ihn so lange zurückzustellen mir vornahm, bis ich den beim Resorcin genau studirt und aufgeklärt haben würde.

Dem vorläufigen Bericht †) über die hierbei entstehenden Verbindungen lasse ich nun eine ausführliche Beschreibung derselben folgen.

---

*) Zeitschrift für Chemie 1867, 727; diese Annalen **143**, 149.

**) Faust giebt bei dieser Gelegenheit an, dafs sich das Mono- und Dichlorphenol (auch der Trichlorphenoläther) beim Nitriren anders verhalten; die abweichenden Producte selbst beschrieb er jedoch nicht näher.

***) Berichte der deutchen chemischen Gesellschaft 1870, 646.

†) Daselbst 1871, 613.

Eine Anzahl Vorversuche hatte gezeigt, dafs es besonderer Vorsichtsmafsregeln bedarf, um das nächste Product der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Resorcin in angemessener Menge zu erhalten.

Das nachstehende Verfahren führt am schnellsten zu der ersten neuen Verbindung.

Man bedarf zu seiner Ausführung eine salpetrigsäurehaltende Salpetersäure, die man darstellt, indem in durch Eiswasser kalt gehaltene Salpetersäure von 1,25 Dichte so lange das aus Stärke und Salpetersäure entwickelte Gas geleitet wird, bis dieses unabsorbirt entweicht.

Von dieser Säure werden zu einer Lösung von 4 Grm. Resorcin in 300 CC. gewöhnlichem Aether 40 bis 45 Tropfen gesetzt. Um die Reaction zu mäfsigen, mufs während dieses Zusatzes die Resorcinlösung gleichfalls durch Eiswasser abgekühlt und durch Schwenken bewegt werden. Es ist zweckmäfsig, nicht gröfsere Mengen Substanz zur Beschickung einer Flasche zu nehmen.

Ich habe in der Regel 40 Grm. Resorcin in 10 Flaschen mit weitem Halse und Glasstopfen vertheilt auf einmal verarbeitet und die Flaschen während der ganzen Dauer der Einwirkung durch Wasser kalt gehalten. Bald nach dem Eintragen der Säure färbt sich die ätherische Lösung gelb, später orange, dann roth und nach etwa 4 Stunden tritt die Bildung kleiner Krystalle ein, welche die Wände und den Boden der Gefäfse bedecken.

Schliefslich bilden diese eine zusammenhängende ziemlich dicke Kruste von dunkelbrauner Farbe, die nach zwei Tagen sich nicht weiter vermehrt. Sie läfst sich nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit leicht von den Glaswänden ablösen, auf einem Filter sammeln und mit Aether waschen, bis dieser nicht mehr gefärbt abläuft. Dann läfst man das Rohproduct an der Luft trocknen, zerreibt es und behandelt es auf einem Filter so

lange mit kaltem Wasser, bis das kirschroth gewordene Filtrat mit Ammoniak eine reine blauviolette Farbe giebt. Schliefslich trocknet man es wieder und krystallisirt es aus Alkohol oder besser aus Eisessig um. In diesen beiden Lösungsmitteln löst sich der Körper in der Kälte nur sehr wenig, und auch von den kochenden Flüssigkeiten werden ansehnliche Mengen erfordert, um die Lösung vollständig zu machen. Diese hat eine dunkel kirschrothe Farbe und aus ihr schiefst die Verbindung ziemlich bald in kleinen sandigen Krystallen von grünem Metallglanz an.

Ich führe gleich die Analysen dieser Verbindung an, welche mit Substanzen verschiedener Bereitung ausgeführt worden sind, die bei 100° getrocknet waren. Bei dieser Temperatur bleibt das Gewicht constant. Es mufs indessen bemerkt werden, dafs auf die Reinigung grofse Sorgfalt verwendet werden mufs, um constante Zahlen zu erhalten. Die hier angeführten beziehen sich auf aus Eisessig mehrfach umkrystallisirte Substanz.

I. 0,3124 Grm. Substanz gaben 0,7022 Kohlensäure und 0,0917 Wasser.

II. 0,357 Grm. Substanz gaben 0,8034 Kohlensäure und 0,103 Wasser.

III. 0,2654 Grm. Substanz gaben 19 CC. Stickstoff bei 16° C. und 740,7 MM.

IV. 0,377 Grm. Substanz mit Natronkalk geglüht und das Ammoniak als Ammoniumplatinchlorid gefällt, gaben 0,21 Platin.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.
C	61,3	61,4	—	—
H	3,3	3,2	—	—
N	—	—	8,1	7,89

Hieraus berechnet sich die Formel $C_{18}H_{12}N_2O_6$, welche verlangt :

C	61,3
H	3,4
N	7,9.

Diese Formel, welche durch alle weiteren Derivate der Substanz bestätigt wird, führt zu der Bildungsgleichung:

$$\underbrace{3\,(C_6H_6O_2)}_{\text{Resorcin.}} + N_2O_3 = C_{18}H_{12}N_2O_6 + 3\,H_2O$$

Es wird demzufolge eine Gruppe von 3 Mol. Resorcin, die 6 Atome Wasserstoff verloren hat, durch 2 unter einander zu einem sechswerthigen Complex verbundene Stickstoffatome zusammengehalten, und der neue Körper ist zweifelsohne eine Diazoverbindung.

Dafs der Stickstoff weder als NO noch als NO_2 in dem Körper vorhanden ist, beweist sich auch dadurch, dafs er beim Erhitzen mit Natronkalk vollständig als Ammoniak frei wird. Nach der Will-Fresenius'schen Methode erhält man dieselbe Stickstoffmenge, wie nach der Dumas'schen.

Erhitzt man Diazoresorcin zwischen zwei Uhrgläsern, so sublimirt ein kleiner Theil als braunrother Krystallanflug, der gröfste Theil schmilzt zu einem harzigen Zersetzungsproduct zusammen.

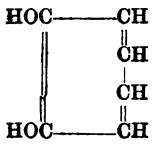
Von Ammoniak, ätzenden und kohlensauren Alkalien wird das Diazoresorcin mit prachtvoll blauvioletter Farbe gelöst, und es genügen die kleinsten Spuren, um grofse Flüssigkeitsmengen noch zu färben. Verdünnte Säuren sind ohne Wirkung auf die Verbindung, concentrirte dagegen zersetzen sie in einer meistens charakteristischen Weise, von der weiter unten die Rede ist.

Das Diazoresorcin hat nicht sowohl den Charakter einer Basis als den einer schwachen Säure, insofern man Verbindungen desselben mit Baryum, Calcium und Strontium erhält, wenn man die ammoniakalische Lösung desselben mit der Lösung der Chloride dieser Metalle versetzt. Man erhält auf diese Weise dunkelviolette Niederschläge, die mit Wasser ausgewaschen werden können und nach dem Trocknen grünen Metallglanz haben.

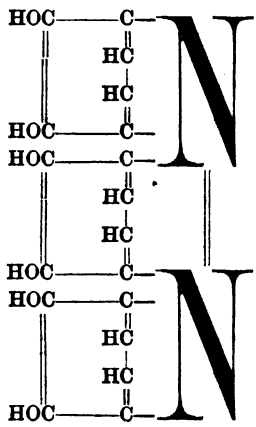
Das Diazoresorcin bildet den Ausgangspunkt einer zahlreichen Reihe von Derivaten, von denen die meisten gut krystallisirt und durch einen gewissen Metallglanz ausgezeichnet sind. Aus allen lassen sich Lösungen erzielen, die entweder für sich schon oder mit gewissen Reagentien die reinsten prachtvollsten Farben und Fluorescenzerscheinungen zeigen, wie sie von gleicher Schönheit und Intensität nur von den Anilinfarben bekannt sind.

Die Constitution des Diazoresorcins und seiner Abkömmlinge wird am anschaulichsten, wenn man sie durch Structurformeln ausdrückt. Es ist im Folgenden nur auf die 1 : 4 Stellung der Hydroxyle des Resorcins keine Rücksicht genommen, von der es auch fraglich sein kann, ob sie in der neuen Verbindung noch erhalten ist.

Sei für einen Augenblick das Resorcin durch das Schema



ausgedrückt, so hat man für das Diazoresorcin



$C_{18}H_{12}N_2O_6$.

Diazo-Resorufin.

Mit diesem Namen bezeichne ich eine rothe Verbindung, die zunächst amorph erhalten wird, wenn man eine auf 210° C. erwärmte Lösung des Diazoresorcins in englischer Schwefelsäure in kaltes Wasser giefst. Nach dem Auswaschen mit Wasser läfst sich diese Verbindung durch Lösen in concentrirter Salzsäure krystallisirt erhalten und bildet dann kleine dunkelrothe glänzende Körner.

Die Verbindung ist in Alkohol und Aether fast unlöslich, wird von concentrirter Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe gelöst und daraus durch Wasser wieder flockig gefällt.

Sehr leicht lösen sie Alkalien zu carmoisinrother Flüssigkeit, die in der Verdünnung eine wundervolle zinnoberrothe Fluorescenz zeigt. Concentrirte Salzsäure in einer zugeschmolzenen Röhre bei 100° C. auf Diazoresorcin einwirkend, liefert die Verbindung gleichfalls. Den Analysen nach mufs man annehmen, dafs ihre Bildung erfolgt ist, indem 2 Mol. Diazoresorcin unter Verlust von 3 Mol. Wasser sich vereinigt haben.

$$2\,(C_{18}H_{12}N_2O_6) - 3\,H_2O = C_{36}H_{18}N_4O_9.$$

I. 0,269 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,6542 Kohlensäure und 0,0786 Wasser.

II. 0,338 Grm. Substanz gaben 0,8246 Kohlensäure und 0,0824 Wasser.

III. 0,338 Grm. Substanz gaben 0,8258 Kohlensäure und 0,0978 Wasser.

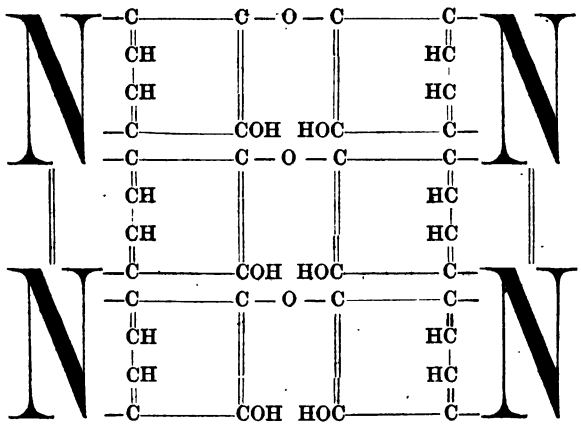
IV. 0,3586 Grm. Substanz gaben 0,8738 Kohlensäure und 0,1043 Wasser.

V. 0,3659 Grm. Substanz gaben 26,5 CC. Stickstoff bei 17,5° C. und 746 MM.

In 100 Theilen:

	$C_{36}H_{18}N_4O_9$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C_{36}	66,46	66,3	66,5	66,6	66,4	—
H_{18}	2,76	3,2	2,7	3,2	3,2	—
N_4	8,61	—	—	—	—	8,2

Als Structurschema ergiebt sich dann:



$C_{36}H_{18}N_4O_9$.

Salzsaures Hydrodiazo-Resorufin.

Diazoresorcin mit Zinn und Salzsäure erwärmt giebt eine grünliche Lösung, aus welcher, wenn die Säure concentrirt angewendet worden war, schnell meergrüne silberglänzende Blättchen herausfallen. Verdünntere Lösungen liefern lichtgrüne Nadeln, welche, wie die Analyse gezeigt hat, nach dem Trocknen dieselbe Zusammensetzung haben, wie die Blättchen.

Die Verschiedenheit der äufseren Eigenschaften scheint von einem Krystallwassergehalt herzurühren, der indessen bei der grofsen Zersetzbarkeit der Substanz nicht scharf zu ermitteln war.

I. 0,351 Grm. über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrockneter Substanz gaben 0,7226 Kohlensäure und 0,1428 Wasser.

II. 0,3974 Grm. derselben Substanz gaben 0,8098 Kohlensäure und 0,1582 Wasser.

III. 0,2896 Grm. ebenso getrockneter Substanz gaben 0,1605 Chlorsilber (Carius).

IV. 0,3402 Grm. Substanz gaben 23,25 CC. Stickstoff bei 18° C. und 754,9 MM.

V. 0,3242 Grm. Substanz gaben 0,1668 Chlorsilber.

In 100 Theilen :

$C_{36}H_{38}N_4Cl_2O_9$		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	55,9	56,1	55,5	—	—	—
H	4,2	4,5	4,1	—	—	—
N	7,2	—	—	—	7,8	—
Cl	13,8	—	—	12,5	—	12,7

Diese Zahlen lassen nur die Formel zu: $C_{36}H_{18}N_4O_9 . H_{12} + 3\,HCl$, derzufolge sie als ein mit Salzsäure verbundenes Hydrodiazoresorufin betrachtet werden mufs.

Diazoresorufin mit Zinn und Salzsäure erwärmt, liefert sie auch wirklich eben so schnell, wie man auch beobachten kann, dafs, wenn man mit Diazoresorcin sie darstellt, sich vorübergehend Diazoresorufin bildet. Die Verbindung beginnt schon unter der Luftpumpe sich unter Abgabe von Salzsäure zu zersetzen, weshalb die analytischen Bestimmungen schwer scharf zu erhalten sind. Beim Liegen an der Luft nimmt sie allmälig die Farbe und den Kupferglanz des sublimirten Indigo's an; erwärmt man sie in einem Luftstrom, so verliert sie die Salzsäure vollständig, oxydirt sich, und wird wieder zu rothem Diazoresorufin. Am Schnellsten verwandeln sie oxydirende Mittel (Eisenchlorid, Chlorkalk, übermangansaures Kali) in dasselbe zurück.

Sie ist in kaltem Wasser wenig, ziemlich in siedendem, auch in Aether und Alkohol löslich; concentrirte Schwefelsäure giebt eine indigoblaue Lösung, die beim Erwärmen carmoisinroth wird.

Das Diazoresorufin besitzt die Fähigkeit, sich mit seinem salzsauren Hydroderivate zu einer Doppelverbindung zu vereinigen. Diese letztere bildet sich schon beim blofsen Erwärmen des Diazoresorufins mit einer wässerigen Lösung des salzsauren Hydrodiazoresorufins. Aus der dadurch entstehenden tiefblauen Flüssigkeit krystallisirt die Verbindung in

dunkel bouteillengrünen glänzenden Nadeln. Der Vorgang ist derselbe, wie der bei der Bildung des Chinhydrons.

Resorcin-Tetraazoverbindungen.

Das Diazoresorcin charakterisirt sich aufser durch die eben mitgetheilten Reactionen noch besonders durch die Leichtigkeit, mit welcher es in Tetraazoverbindungen übergeht, wenn es mit concentrirter Salpetersäure in der Hitze behandelt wird.

Man erhält dadurch zunächst dunkelcarmoisinrothe Lösungen, aus welchen schnell beim Abkühlen kleine, im durchfallenden Lichte granatrothe Nadeln von grofsem Glanz und lebhaft metallischem Reflex herausfallen, die oft einige Millimeter lang werden. Salpetersäure ist auch das beste Lösungsmittel um sie umzukrystallisiren, was jedoch nicht ohne einigen Verlust geschehen kann.

In einer nur auf 30° C. etwa erwärmten concentrirten Salpetersäure löst sich das Diazoresorcin unverändert und krystallisirt daraus wo möglich noch besser und hübscher als aus den früher genannten Lösungsmitteln; erst beim weiteren Erhitzen setzt es sich in die neue Verbindung um.

Von den sauren Mutterlaugen befreit man die Krystalle in diesen und ähnlichen Fällen am besten durch Ausbreiten auf weifsen porösen Thonplatten.

Die eben erwähnte neue Verbindung ist nach den analytischen Bestimmungen salpetersaures Tetraazoresorcin und ihre Bildung nach folgenden Gleichungen erklärlich :

I. $\underset{\text{Diazoresorcin}}{C_{18}H_{12}N_2O_6} + N_2O_3 = \underset{\text{Tetraazoresorcin}}{C_{18}H_6N_4O_6} + 3H_2O.$

II. $\underset{\text{Tetraazoresorcin}}{C_{18}H_6N_4O_6} + 3N_2O_5 = \underset{\substack{\text{salpetersaures Tetra-}\\\text{azoresorcin.}}}{C_{18}H_6N_4O_6} + 3NO_3 + 3NO_2.$

Die Analysen gaben folgende Werthe :

I. 0,3259 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,4476 Kohlensäure und 0,0368 Wasser.

II. 0,370 Grm. aus Salpetersäure umkrystallisirter und bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,5188 Kohlensäure und 0,0443 Wasser.

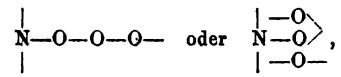
III. 0,3651 Grm. derselben Substanz gaben 54,25 CC. Stickstoff bei 13° C. und 759,4 MM.

In 100 Theilen :

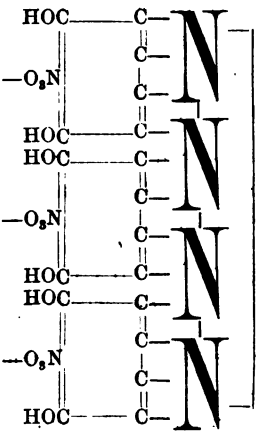
		Gefunden		
	$C_{18}H_6N_7O_{15}$	I.	II.	III.
C	38,5	37,7	38,7	—
H	1,1	1,2	1,3	—
N	17,5	—	—	17,7.

Ist $C_{18}H_{18}O_6$ = 3 Mol. Resorcin, so ist $C_{18}(\overset{VI}{H_{12}}N_2)O_6$ = Diazoresorcin $C_{18}(\overset{XII}{H_6}N_4)O_6$ = Tetraazoresorcin.

In dem salpetersauren Tetraazoresorcin $C_{18}H_6N_4O_6 + 3NO_3$ müfste, wenn es den salpetersauren Salzen RNO_3 analog wäre, $C_{18}H_6N_4O_6$ für H_3 stehen; $C_{18}H_6N_4O_6'''.3NO_3$ entsprechend 3 Mol. Salpetersäure $3(HNO_3)$. Mit drei freien Valenzen nun läfst sich $C_{18}H_6N_4O_6$ nicht construiren. Nimmt man aber an, die Gruppe NO_3 könne, etwa wie das Jod u. s. w., auch dreiwerthig auftreten



so führt das zu einer Verdoppelung der Formel, deren eine symmetrische Hälfte man schreiben könnte



$C_{18}H_6N_7O_{15}$.

Das salpetersaure Tetraazoresorcin ist in Wasser und Aether, am leichtesten aber in Alkohol löslich. Die Lösungen sind von reinster indigoblauer Farbe.

Salpetersaures Tetraazoresorufin.

Unterwirft man das Diazoresorufin derselben Behandlung mit Salpetersäure, wie das Diazoresorcin, so erhält man ein ganz analoges Product.

Es ist das salpetersaure Tetraazoresorufin, dessen Analysen gezeigt haben, dafs der Vorgang seiner Bildung ganz parallel geht demjenigen, nach welchem Tetraazoresorcin entsteht.

Diazoresorufin löst sich in heifser Salpetersäure mit dunkelrother Farbe, und beim Abkühlen scheiden sich aus der Flüssigkeit kurze feine dunkelmorgenrothe Nädelchen ab, die sich in Wasser, Aether und Alkohol mit prachtvoller Purpurfarbe lösen.

Folgendes ist das Resultat der Analyse.

I. 0,278 Grm. bei 110° C. getrockneter Substanz gaben 0,411 Kohlensäure und 0,022 Wasser.

II. 0,3344 Grm. derselben Substanz gaben 0,495 Kohlensäure und 0,029 Wasser.

III. 0,367 Grm. ebenfalls bei 110° C. getrockneter Substanz gaben 57,5 CC. Stickstoff bei 17,5° C. und 746,7 MM.

In 100 Theilen :

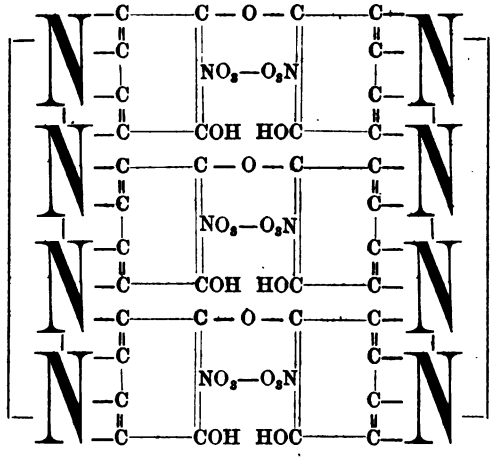
		Gefunden		
	$C_{36}H_6N_{14}O_{27}$	I.	II.	III.
C	40,4	40,31	40,37	—
H	0,5	0,8	0,96	—
N	18,4	—	—	17,8.

Die hieraus berechnete Formel $C_{36}H_6N_{14}O_{27}$ geht aus den folgenden Bildungsgleichungen hervor :

I. $C_{36}H_{18}N_4O_9 + 2(N_2O_3) = C_{36}H_6N_8O_9 + 6H_2O$
Diazoresorufin — Tetraazoresorufin

II. $C_{36}H_6N_8O_9 + 6(N_2O_5) = C_{36}H_6N_8O_9 + 6NO_3 + 6NO_2$
Tetraazoresorufin — salpetersaures Tetraazoresorufin

und hiernach ergiebt sich die Constitution :



$C_{56}H_6N_{14}O_{27}$.

Läfst man die beschriebene Verbindung aus wasserhaltigem Aether krystallisiren, so erhält man sie in der Form längerer und dickerer Nadeln vom Aussehen des übermangansauren Kali's. Diese Aenderung der äufseren Erscheinung ist bewirkt durch die Aufnahme von Krystallwasser, welches nach meinen Versuchen 11 Molecule beträgt und bei 110° C. wieder entweicht, wobei die Substanz ziegelroth und glanzlos wird.

Die nachstehenden Analysen sind mit dieser wasserhaltigen Verbindung ausgeführt.

I. 0,382 Grm. lufttrockener Substanz gaben 51,9 CC. Stickstoff bei 14,9° C. und 746,7 MM.

II. 0,34 Grm. derselben Substanz gaben 0,431 Kohlensäure und 0,0822 Wasser.

In 100 Theilen :

		Gefunden	
	$C_{56}H_6N_{14}O_{27}$, $11H_2O$	I.	II.
C	34,18	—	34,56
H	2,21	—	2,67
N	15,51	15,61	—

Eine directe Wasserbestimmung ergab bei 0,424 Grm. Substanz 0,066 Wasser d. i. 15,56 pC.; die Formel verlangt 15,66 pC.

Salpetersaures Dihydrotetraazoresorcin.

Erwärmt man salpetersaures Tetraazoresorcin mit mäfsig concentrirter Salzsäure und Zinnfeile, so wird die Anfangs kirschrothe Lösung nach kurzer Zeit carmoisinroth, und es scheidet sich hierauf ein ziegelrothes Pulver aus. Wenn man dieses auf einem Filter sammelt, mit kaltem Wasser so lange wascht, bis das Filtrat eine purpurrothe Farbe anzunehmen beginnt, hierauf trocknet und in absolutem Alkohol löst, so erhält man die neue Verbindung in der Form kleiner rother sandiger Krystalle wieder.

Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn in derselben Weise das vorerwähnte salpetersaure Tetraazoresorufin behandelt wird.

Sie wurde mit folgendem Resultate analysirt.

I. 0,3208 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,4505 Kohlensäure und 0,050 Wasser.

II. 0,3296 Grm. derselben Substanz gaben 0,4676 Kohlensäure und 0,0472 Wasser.

III. 0,3146 Grm. Substanz gaben 48,5 CC. Stickstoff bei 18° C. und 744,7 MM.

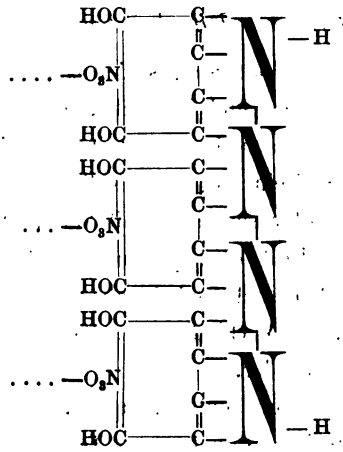
In 100 Theilen :

		Gefunden		
	$C_{18}H_8N_7O_{15}$	I.	II.	III.
C_{18}	38,4	38,27	38,6	—
H_8	1,4	1,73	1,58	—
N_7	17,4	—	—	17,6.

Der aus den Analysen entwickelten Formel $C_{18}H_8N_7O_{15}$ kann folgende Gleichung zu Grunde gelegt werden, wenn salpetersaures Tetraazoresorufin angewendet wurde.

$$\underset{\text{salpetersaures Tetraazoresorufin.}}{C_{36}H_6N_{14}O_{27}} + 3H_2O + 4H = 2(C_{18}H_8N_7O_{15})$$

Vom salpetersauren Tetraazoresorcin ist die Verbindung nur durch $+ H_2$ unterschieden. Schreibt man sie



$C_{18}H_8N_7O_{15}$;

so erscheinen 2 N der früheren Tetraazoverbindung in der Imidform.

Verdünnte Oxydationsmittel verwandeln sie leicht wieder in die Tetraazoverbindung zurück.

Salzsaures Hydroamidotetraazoresorufin.

Diese complicirt zusammengesetzte Substanz ist das Endproduct der Einwirkung des aus Zinn und Salzsäure entwickelten Wasserstoffs auf alle die vorher beschriebenen Tetraazoverbindungen.

Ihre Beziehung zu dem salpetersauren Tetraazoresorufin ist folgende:

$C_{36}H_6N_8O_9 + 6NO_3$ = salpetersaures Tetraazoresorufin.

$C_{36}H_{22}N_8O_9 + 6NH_2 + 9HCl$ = salzsaures Hydroamidotetraazoresorufin.

Setzt man die Erhitzung eines Gemisches von Salzsäure, Zinn und salpetersaurem Tetraazoresorufin so lange fort, bis das anfänglich ausgeschiedene rothe Pulver (die vorige Verbindung) wieder verschwunden ist, so hat man zuletzt eine dunkel weingelbe Flüssigkeit, die nach dem Erkalten farblose

lange Nadeln ansetzt. Diese Verbindung läfst sich nur bei Gegenwart von viel Salzsäure ohne Zersetzung umkrystallisiren. Beim Liegen an der Luft wird sie rosenroth und eben so färbt sich ihre bräunliche wässerige Lösung. Verdünnte Alkalien lösen sie mit schönster blauer Farbe. Eine ammoniakalische Lösung wird, wenn man Luft durch sie aspirirt, braun, während sich grüne Krystalle mit cantharidenartigem Reflex reichlich in ihr bilden.

Die Formel $C_{36}H_{43}N_{14}Cl_9O_9$ ist aus folgenden Zahlen abgeleitet :

I. 0,3444 Grm. über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrockneter Substanz gaben 0,390 Chlorsilber.

II. 0,320 Grm. derselben Substanz gaben 0,4436 Kohlensäure und 0,120 Wasser.

III. 0,3336 Grm. Substanz mit Natronkalk geglüht, das Ammoniak als Ammoniumplatinchlorid gefällt, gaben 0,3881 Platin.

IV. 0,3434 Grm. Substanz gaben 49,2 CC. Stickstoff bei 16° C. und 759,5 MM.

In 100 Theilen :

		Gefunden			
	$C_{36}H_{43}N_{14}Cl_9O_9$	I.	II.	III.	IV.
C	38,07	—	37,78	—	—
H	3,79	—	4,15	—	—
N	17,27	—	—	16,5	16,6
Cl	28,16	27,9	—	—	—

Hydroimidotetraazoresorufin.

Die oben erwähnten cantharidengrünen Nadeln, die sich bei Einwirkung von Luft auf eine ammoniakalische Lösung des salzsauren Hydroamidotetraazoresorufins bilden, sind diese Verbindung, die zu der vorigen in folgendem Verhältnisse steht.

$C_{36}H_{22}N_8O_9 + 6NH_2 + 9HCl$ = salzsaures Hydroamidotetraazoresorufin.

$C_{36}H_{22}N_8O_9 + 6NH$ = Hydroimidotetraazoresorufin.

Bei ihrer Bildung sind demnach die Amidogruppen in Imidogruppen verwandelt und die Salzsäure eliminirt worden.

$C_{36}H_{42}O_9N_{14}Cl_2 + 3O = C_{36}H_{28}N_{14}O_9 + 3H_2O + 9HCl$

salzsaures Hydroamidotetraazoresorufin — Hydroimidotetraazoresorufin.

Die Analysen weisen übrigens noch die Anwesenheit von H_2O in der Verbindung nach, das sich beim Trocknen nicht leicht ohne theilweise Zersetzung der Substanz entfernen läfst.

I. 0,3265 Grm. unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0,620 Kohlensäure und 0,110 Wasser.

II. 0,3193 Grm. bei 100 C. getrockneter Substanz gaben 0,6152 Kohlensäure und 0,1054 Wasser.

III. 0,361 Grm. derselben Substanz gaben 76 CC. Stickstoff bei 16° C. und 742,5 MM.

In 100 Theilen :

		Gefunden		
	$C_{36}H_{28}N_{14}O_9, H_2O$	I.	II.	III.
C	52,81	51,7	52,5	—
H	3,66	3,7	3,6	—
N	23,96	—	—	24,7.

Wasser löst die Verbindung nicht auf, concentrirte Salzsäure und Salpetersäure mit weinrother Farbe.

Diazoresorcin und Acetylchlorid.

Durch eine Behandlung des Diazoresorcins mit Acetylchlorid habe ich schliefslich zu ermitteln gesucht, ob die in der Formel des Diazoresorcins als Hydroxyle angenommenen Wasserstoffatome durch den Rest C_2H_3O ersetzbar sind. Das Resultat, zu welchem ich gelangte, spricht, wenn auch nicht direct, für die oben gegebene Formel des Diazoresorcins.

Ich brachte Diazoresorcin mit Acetylchlorid in eine geschlossene Röhre und erwärmte das Gemisch etwa eine Stunde lang im Wasserbade; dadurch war eine braune Flüssigkeit entstanden, in welcher glänzende gelbe Blättchen ziemlich reichlich suspendirt waren. Beim Oeffnen der Röhre entwich Salzsäure. Die Krystalle trennte ich durch Filtration von der Flüssigkeit und wusch sie mit Weingeist, bis das Filtrat nur

schwach gefärbt war. Das Umkrystallisiren gelang mir am Besten mittelst heifsen Eisessigs. Die so entstandene Substanz erschien in der Form gelber, dem Chloranil ähnlicher Blättchen, in Wasser unlöslich, in Alkalien beim Kochen mit prachtvoller Veilchenfarbe löslich.

Die Substanz erwies sich chlorhaltig, und in Berücksichtigung der früheren Erfahrungen scheint mir die aus den nachstehenden Analysen abgeleitete, wenngleich sehr hohe Formel $C_{48}H_{30}N_4Cl_8O_{15}$ die wahrscheinlichste, obzwar sich noch andere darauf ausrechnen lassen *).

Dieser Formel nach nämlich ist die neue Substanz nicht sowohl ein Acetylproduct des Diazoresorcins (ein solches läfst sich aus den Zahlen nicht herausrechnen), als vielmehr des Diazoresorufins, welches durch Einwirkung der gebildeten Salzsäure entstanden sein und sich mit Chlor zu einem Chlorid verbunden haben mufs.

Ich erhielt folgende Werthe:

I. 0,336 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,5986 Kohlensäure und 0,0826 Wasser.

II. 0,266 Grm. derselben Substanz gaben 0,2638 Chlorsilber.

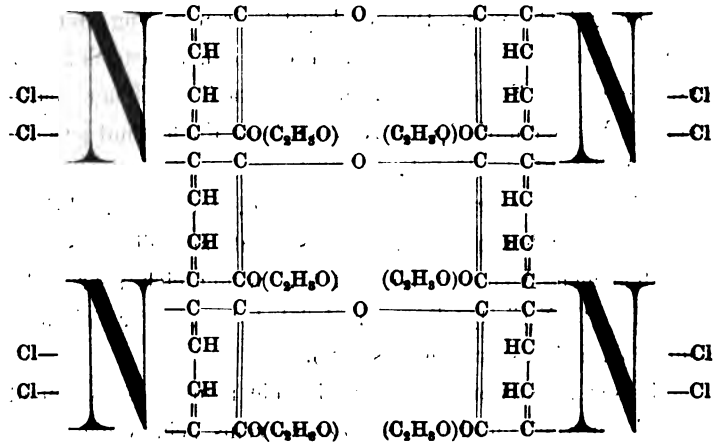
III. 0,313 Grm. Substanz gaben 12,75 CC. Stickstoff bei 18° C. und 744,3 MM.

In 100 Theilen:

	$C_{48}H_{30}N_4Cl_8O_{15}$	Gefunden I.	II.	III.
C	48,5	48,6	—	—
H	2,5	2,7	—	—
N	4,7	—	—	4,6
Cl	23,9	—	24,4	—

Die Formel $C_{48}H_{30}N_4Cl_8O_{15}$ läfst sich gruppiren zu

*) Ich war über diese Verbindung noch nicht genügend orientirt, als ich sie in meinem vorläufigen Bericht mit dem Namen salzsaures Dehydrodiazoresorcin bezeichnete; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1871, 615.



$C_{48}H_{30}N_4Cl_8O_{15}$

Als einen Beweis für diese Formel möchte ich das Product betrachten, welches aus der vorigen Verbindung durch die Einwirkung erhitzter Salpetersäure hervorgeht. Aus der dadurch entstandenen dunkelgelbrothen Lösung fallen beim Abkühlen purpurrothe Krystallblättchen heraus, die, wenn die vorige Ansicht richtig war, eine correspondirende Tetraazoverbindung darstellen mufsten. Leider läfst sich die Verbindung ohne sehr grofsen Verlust nicht umkrystallisiren und die Differenz zwischen den berechneten und gefundenen Zahlen mufs sich auf diesen Umstand zurückführen.

Ich analysirte die Substanz mit folgendem Resultate :

I. 0,3502 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,4402 Kohlensäure und 0,0395 Wasser.

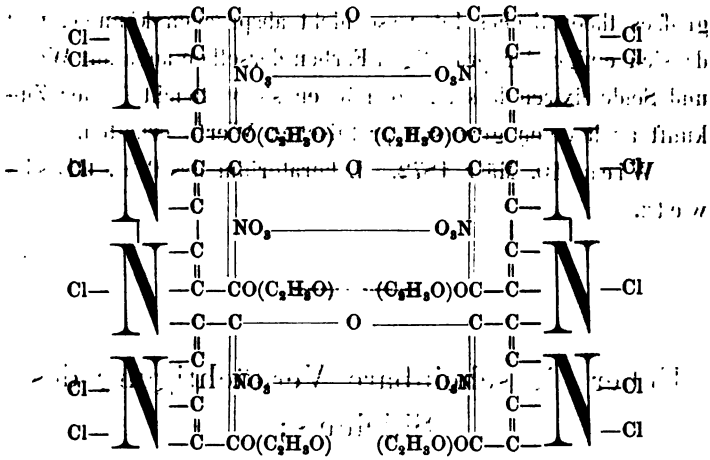
II. 0,2602 Grm. derselben Substanz gaben 0,2478 Chlorsilber.

III. 0,337 Grm. Substanz gaben 32,25 CC. Stickstoff bei 19° C. und 754,2 MM.

In 100 Theilen :

	$C_{48}H_{18}N_{14}Cl_{12}O_{88}$	Gefunden I.	II.	III.
C	33,02	34,2	—	—
H	1,03	1,25	—	—
N	11,23	—	—	10,9
Cl	24,42	—	23,5	—

Die Formel $C_{48}H_{18}N_{14}Cl_{12}O_{28}$ läfst dann die Structur zu:



$C_{48}H_{18}N_{14}Cl_{12}O_{28}$.

Man hätte demnach in den beiden Verbindungen chlorhaltige Acetylderivate des Diazoresorufins und des salpetersauren Tetraazoresorufins. Die letztere gehört insofern mit zu den interessantesten Resorcinabkömmlingen, als sie eine Fluorescenzerscheinung zeigt, wie sie von ähnlicher Schönheit nicht leicht gefunden wird. Es genügt einige kaum wahrnehmbare Stäubchen in Aether fallen zu lassen und man erhält eine Lösung, die im durchfallenden Licht carmoisinroth, im auffallenden prachtvoll zinnoberroth erscheint. Wasser löst die Verbindung mit derselben Farbe, aber ohne Fluorescenz; Aether entzieht beim Schütteln die Substanz der wässerigen Lösung.

Mit ätzenden Laugen erwärmt zersetzt sich diese, sowie alle übrigen Tetraazoverbindungen mit brauner Farbe, unter Abscheidung brauner humusartiger Flocken. Alle salpetersauren Tetraazoverbindungen verpuffen, wenn man sie auf Platin erhitzt.

Man wird den hier beschriebenen Verbindungen ein grofses theoretisches Interesse nicht absprechen können, und da sich einige der prächtigen Farben derselben auch auf Wolle und Seide fixiren lassen, so können sie vielleicht in der Zukunft auch einen gewissen praktischen Werth erhalten.

Wien, 10. März 1872. Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

Ueber die scheinbare Verflüchtigung des Siliciums;

von *L. Troost* und *P. Hautefeuille* *).

Bei Versuchen über die Oxydation des Siliciums mittelst Kohlenoxyd beobachteten die Verfasser, dafs sich das geschmolzene Silicium manchmal mit einem sehr leichten Filz aus faserigen Büscheln von Kieselsäure bedeckte, und dafs dieser Filz sich einige Centimeter weit von der Stelle, wo das Silicium lag, erstreckte. Sie suchten die Bedingungen dieser bei der vollkommenen Feuerbeständigkeit des Siliciums wie der Kieselerde höchst auffälligen Erscheinung festzustellen, und fanden, dafs die Bildung eines solchen Absatzes von Kieselerde in einiger Entfernung vom Silicium durch die Gegenwart kleiner Mengen von Fluor- oder Chlorsilicium bedingt ist.

Der Verlauf der Erscheinung läfst sich leicht verfolgen unter Anwendung von Fluorkieselgas. Man erhitzt das Silicium in einer Porcellanröhre im Wasserstoffstrom; wenn

*) Compt. rend. **73**, 443.

das Silicium geschmolzen ist — man beobachtet die Vorgänge in der Röhre von der Seite aus, wo die Gase die Röhre verlassen — läfst man mit dem Wasserstoff eine Blase Fluorkieselgas eintreten. Sobald dieses über das geschmolzene Silicium streicht, entsteht ein dicker Rauch, der sich in dem kälteren Theil der Röhre als feiner röthlicher Staub absetzt. Läfst man von Neuem Fluorkieselgas eintreten, so wiederholt sich die gleiche Erscheinung. Eine gröfsere Menge Fluorsilicium erzeugt eine so dichte Wolke, dafs man von dem inneren glühenden Theil der Röhre Nichts mehr sieht. Das Gas setzt in beträchtlicher Menge eine dem Kienrufs ähnliche Substanz ab. Bei sehr langsamem Strom von Fluorkieselgas entsteht eine leichte noch durchscheinende Wolke, und in der Röhre, da wo sie nicht mehr glüht, legt sich ein Ring an, der allmälig dicker wird, so dafs nach einer Stunde nur mehr eine Oeffnung von einigen Millimetern Durchmesser bleibt.

Der braune Rauch, der sich bei raschem Strom von Fluorkieselgas bildet, ist amorphes Silicium, der bei langsamem Gasstrom angelegte Ring besteht aus einem Netzwerk von Siliciumkrystallen, unter denen sich mefsbare Krystalle von grofsem Glanz finden.

Das Silicium verhält sich hier wie ein flüchtiger Körper, je nach Umständen amorph oder krystallinisch erstarrend; es läfst sich also krystallisiren ohne Anwendung metallischer Lösungsmittel. Man kann das Silicium auch aus einer Verbindung abscheiden, ohne die gewöhnlichen Methoden zu Hülfe zu nehmen, wenn man ganz in der eben beschriebenen Weise Fluorkieselgas statt über geschmolzenes Silicium über glühende Kohle leitet. Dieser Versuch läfst sich sehr schön auch in der Art ausführen, dafs man durch eine starke Batterie (50 Elemente) den electrischen Flammenbogen zwischen Kohlenspitzen in einer Atmosphäre von Fluorkieselgas erzeugt. Hier sind die nämlichen Bedingungen zur Abscheidung des

Siliciums gegeben. Der Flammenbogen wird zur Basis einer rufsenden Flamme, deren äufsere leuchtende Hülle aus sehr fein zertheiltem glühendem Silicium besteht; dieses wird durch die Gase mit fortgerissen und setzt sich nach dem Abkühlen als Rufs an die Wände des Gefäfses an. Die Flamme hat ein intensives Licht von violettem Ton, der besonders stark hervortritt, wenn die Entfernung zwischen den Kohlenspitzen möglichst grofs ist. Wendet man statt einer kräftigen Säule einen Inductionsapparat an und läfst den Funken zwischen Kohlenspitzen in einer Atmosphäre von Fluorkieselgas überspringen, so ist keine Flamme zu bemerken, doch bildet sich auch so allmälig ein Absatz von Silicium. Eben so entsteht ein solcher Absatz, wenn statt Kohlenspitzen Spitzen von geschmolzenem Silicium angewendet werden; dabei beobachtet man die Bildung einer weifsen flüchtigen Substanz, welche ein Subfluorür ist und die nämlichen charakteristischen Eigenschaften besitzt, wie das sogleich zu besprechende Siliciumsubchlorür. Mit Kohle giebt Fluorsilicium ein weniger schönes Product als mit Silicium. Wahrscheinlich entsteht hierbei zugleich eine Verbindung von Fluor mit Kohle oder vielleicht eine Verbindung, welche die drei Elemente enthält.

Mit dem electrischen Funken ist der Verlauf der Reaction glatter als in der Porcellanröhre, insofern dabei keine gleichzeitige Oxydation des Siliciums stattfindet. In der Röhre ist nämlich die Bildung von Kieselsäure nicht ganz zu vermeiden, weil sich bei der hohen Temperatur der Eintritt von Kohlenoxyd in die immerhin etwas poröse Röhre nicht völlig verhindern läfst. Bei sehr hoher Temperatur bildet sich die Kieselsäure so reichlich und so voluminös, dafs sie die Röhre vollkommen verstopft.

Wie mit Fluorsilicium so läfst sich das Silicium auch mittelst Chlorsilicium sublimiren; man beobachtet dabei die gleichen Erscheinungen und kann das Silicium nach Belieben

amorph oder krystallisirt erhalten. Seine Verflüchtigung erfolgt sogar mit Chlorsilicium noch rascher; in weniger als einer Stunde waren 5 Grm. Silicium in einer Porcellanröhre von der bis nahe zum beginnenden Erweichen des Porcellans erhitzten Mitte nach den weniger heifsen Theilen übergegangen. Es braucht dazu keinen raschen Strom von Chlorkieselgas; die Krystallisation geht rasch von Statten, sobald die Röhre einmal Chlorsilicium enthält, und wenn der Strom sehr langsam ist, oder wenn selbst das Chlorsilicium gar nicht erneuert wird, so genügen die durch geringe Temperaturschwankungen in der Röhre veranlafsten Ortsveränderungen des Chlorsiliciumdampfes, um mit der Zeit die ganze Menge des Siliciums aus dem erhitzten Theil der Röhre wegzuführen. Die kleinste Menge Chlorsilicium scheint so eine unbegrenzte Menge Silicium übertreiben zu können.

Das Silicium, wie es hierbei erhalten wird, bildet in dem Rohr auf beiden Seiten der erhitzten Stelle Stopfen von etwa 2 CM. Länge, welche aus verfilzten Krystallnadeln bestehen, dichten feinkrystallinischen Bruch zeigen und für die Gase fast undurchdringlich sind. Nach der heifsen wie nach der kalten Seite hin sind diese Stopfen so scharf begrenzt, dafs man aus ihrer Länge und Lage auf die Temperaturgrenzen schliefsen kann, ~~innerhalb~~ deren das Silicium sich abschied; diese liegen zwischen 500 und 800°.

Die beschriebene Sublimation des Siliciums kommt der Art zu Stande, dafs die Gase in dem heifsen Theil der Röhre einen Ueberschufs von Silicium aufnehmen, den sie bei allmäliger Temperaturerniedrigung gänzlich wieder absetzen, und diefs beruht darauf, dafs das Silicium mit Fluor- oder Chlorsilicium Verbindungen bildet, deren Existenz bisher der Beobachtung entgangen ist, Verbindungen, welche die höchst sonderbare und unerwartete Eigenschaft haben, dafs ihre Entstehungstemperatur höher ist als ihre Zersetzungstemperatur;

sehr beständig bei Weifsgluth, sehr beständig bei gewöhnlicher Temperatur, erleiden sie Dissociation bei dazwischen liegenden Temperaturen, die Fluorverbindung bei Hellrothgluth, die Chlorverbindung bei etwa 700°.

Was die Isolirung dieser Verbindungen betrifft, so ist zu beachten, dafs dieselben bei allmäliger Abkühlung sich vollkommen zersetzen; nur bei sehr rascher Abkühlung entgeht ein Theil der Zersetzung. Diese Bedingung ist bei dem Versuch mit dem Inductionsapparat gegeben, sie läfst sich auch durch die Deville'sche heifskalte Röhre verwirklichen. Das Subchlorür läfst sich viel leichter erhalten als die Fluorverbindung, indem man über geschmolzenes Silicium einen so raschen Strom von Chlorsiliciumdampf leitet, dafs bei Zersetzung des Subchlorürs das Silicium in amorphem Zustand niederfällt; unter diesen Umständen entgeht ein grofser Theil des Subchlorürs der Zersetzung, so dafs man eine zur Untersuchung hinlängliche Menge davon auffangen kann.

Ueber die Dextronsäure;

von *J. Habermann* *).

(Eingelaufen den 13. März 1872.)

Die hier zu beschreibende Säure entsteht nach demselben Verfahren aus dem Dextrin, nach welchem die Lactonsäure aus dem Milchzucker sich bildet; dadurch nämlich, dafs man eine Dextrinlösung zunächst bromt und hierauf mit Silberoxyd behandelt.

In ganz ähnlicher Weise bildet sich, wenn man statt Brom Chlor anwendet, aus der Glucose die Gluconsäure. Das Chlor erweist sich jedoch bei seiner Anwendung auf Dextrin in der Kälte ziemlich wirkungslos, während das Brom sehr leicht das gewünschte Resultat giebt.

Man beschickt einige Champagnerflaschen mit je 50 Grm. Dextrin, 300 CC. Wasser und 40 Grm. Brom und erhitzt sie mit dem bei einer anderen Gelegenheit **) beschriebenen Verschlufs im Wasserbade so lange, bis das Brom verschwunden ist, was etwa nach sechs Stunden erfolgt sein wird. Hierauf öffnet man die Flaschen, bringt in jede wieder 40 Grm. Brom, und wenn beim weiteren Erhitzen auch dieses verschwunden ist, bringt man zum dritten Male dieselbe Quantität Brom hinzu. Man wird finden, dafs der Gasdruck in den Flaschen mit der vermehrten Brommenge wächst. Er kann sie sprengen, wenn man alles Brom auf einmal einträgt.

Zuletzt verschwindet das Brom schon sehr träge und ein kleiner Ueberschufs färbt die Flüssigkeit und das Gas in den Flaschen gelb. Man erhitzt nun die Flüssigkeit, um diesen

*) Als Fortsetzung der Arbeit: „Zur Kenntnifs einiger Zuckerarten"; diese Annalen **155**, 120.

) Daselbst **159, 315.

Ueberschufs und etwas gebildetes Bromoform zu verjagen und behandelt sie in der bei der Darstellung der Lactonsäure beschriebenen Weise.*) mit Silberoxyd. Die dabei beobachteten Erscheinungen sind dieselben, wie dort.

Die erhaltene Silbersalzlösung verwandelt man zuerst durch Schwefelwasserstoff in eine Lösung der freien Säure und sättigt diese mit kohlensaurem Kalk in der Hitze ab.

Bei angemessener Concentration krystallisirt dann das Kalksalz ziemlich schnell in fast kreideweifsen, lose verwachsenen, kleinkugeligen Aggregaten, feinen mikroscopischen Nädelchen, die zuletzt die Flüssigkeit breiig erfüllen.

Es hat sich ergeben, dafs dieses Salz isomer ist mit dem gluconsauren Kalk.

Schon in der Leichtigkeit des Krystallisirens liegt ein Unterschied von diesem. Während der rohe gluconsaure Kalk meistens Tage, ja Wochen lang stehen kann, ohne Krystalle anzusetzen, erscheinen diese beim dextronsauren Kalk immer schon in einigen Stunden.

Beim Umkrystallisiren ferner, bildet der gluconsaure Kalk charakteristische Rinden, die, indem sie sich von den Gefäfswänden losbiegen, aus der Flüssigkeit herauswachsen, während der dextronsaure Kalk in der Flüssigkeit gleichmäfsig zu einem weichen Krystallbrei wächst.

Aus der Lösung dieses Salzes erhält man durch Fällung mit Bleiessig ein amorphes Bleisalz und aus diesem mit Schwefelwasserstoff die freie Säure. Nach dem Abdampfen ihrer farblosen Lösung bildet diese einen Syrup, der nicht krystallisationsfähig ist.

Die *Dextronsäure* ist von rein saurem Geschmack und gleicht der Gluconsäure zum Verwechseln.

---

*) Diese Annalen **122**, 96.

Mit dem Polarisationsapparat findet man einen kleinen Unterschied. Beide Säuren zwar sind rechtsdrehend, allein das Moleculardrehungsvermögen der Dextronsäure ist um etwa 5° grösser, als das der Gluconsäure.

Dextronsaurer Kalk. — Das Salz enthält Krystallwasser, welches bei 120° entweicht.

Die Analyse ergab die Formel $C_6H_{11}CaO_7 + {}^1/_2 H_2O$.

I. 0,360 Grm. bei 120° C. getrockneter Substanz gaben 0,4365 Kohlensäure und 0,1625 Wasser.

II. 0,3275 Grm. Substanz gaben 0,043 Calciumoxyd.

III. 0,9585 Grm. Substanz verloren bei 120° C. 0,0395 Wasser.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.
C_6	33,49	33,1	—	—
H_{11}	5,12	5,0	—	—
Ca *)	9,35	—	9,38	—
O_7	52,05	—	—	—
	100,00			
${}^1/_2 H_2O$	4,19			4,3.

Der gluconsaure Kalk enthält doppelt so viel Krystallwasser und die Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse beider Salze führte zu folgenden Zahlen:

I. 11,2605 Grm. einer bei 16° C. gesättigten Lösung gaben 0,3186 wasserfreien dextronsauren Kalk.

II. 10,221 Grm. einer bei 16,5° C. gesättigten Lösung gaben 0,2993 wasserfreien dextronsauren Kalk.

III. 11,6625 Grm. einer bei 16° C. gesättigten Lösung gaben 0,4185 wasserfreien gluconsauren Kalk.

IV. 10,151 Grm. einer bei 16,5° C. gesättigten Lösung gaben 0,370 wasserfreien gluconsauren Kalk.

Demnach lösen 100 Theile Wasser vom

	dextrons. Kalk I.	II.	glucons. Kalk III.	IV.
bei 16° C.	2,9	—	3,7	—
bei 16,5° C.	—	3,0	—	3,8.

*) Ca = 20.

Dextronsaurer Baryt. — Nach dem Absättigen der freien Säure mit kohlensaurem Baryt entstehen in der concentrirten Lösung ziemlich bald sehr hübsche, meistens wohlausgebildete prismatische Krystalle dieses Salzes. Es ist dem gluconsauren Baryt gleichfalls sehr ähnlich, enthält aber mehr Krystallwasser als jener.

Es wurde die Formel gefunden $C_6H_{11}BaO_7 + 2\,H_2O$.

Die Formel des gluconsauren Baryt ist $C_6H_{11}BaO_7 + 1^1/_2\,H_2O$.

I. 0,382 Grm. bei 120° C. getrocknetes Salz gaben 0,385 Kohlensäure und 0,145 Wasser.

II. 0,3155 Grm. bei 120° C. getrocknetes Salz gaben 0,1395 schwefelsauren Baryt.

III. 0,859 Grm. verloren bei 120° C. 0,104 Wasser.

		Gefunden		
	Berechnet	I.	II.	III.
C_6	27,32	27,4	—	—
H_{11}	4,17	4,2	—	—
Ba *)	26,00	—	26,0	—
O_7	42,51	—	—	—
	100,00			
$2\,H_2O$	13,6			13,8.

In den Löslichkeitsbestimmungen ergeben sich folgende Differenzen:

I. 10,4275 Grm. einer bei 15°,5 C. gesättigten Lösung gaben 0,375 wasserfreien dextronsauren Baryt.

II. 5,0945 Grm. einer bei 27° C. gesättigten Lösung gaben 0,7973 wasserfreien dextronsauren Baryt.

III. 10,955 Grm. einer bei 15,5° C. gesättigten Lösung gaben 0,3535 wasserfreien gluconsauren Baryt.

IV. 5,226 Grm. einer bei 27° C. gesättigten Lösung gaben 0,7634 wasserfreien glucensauren Baryt.

*) Ba = 68,5.

Demnach lösen 100 Theile Wasser vom

	Dextrons. Baryt		Gluconss. Baryt	
	I.	II.	III.	IV.
bei 15,5° C.	8,7		8,8	
bei 27° C.	—	18,6	—	17,1

Dextronsäure-Aethyläther-Chlorcalcium. — Genau so wie Gluconsäure *) giebt die Dextronsäure eine Chlorcalciumverbindung des Aethers, die gut krystallisirt und der von Heintz aus der Zuckersäure erhaltenen correspondirt.

I. 0,410 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,104 schwefelsauren Kalk.

II. 0,640 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,321 Chlorsilber.

$C_8H_{11}(C_2H_5)O_7 + CaCl$

	Gefunden	
Ca	7,15	7,4
Cl	12,70	12,4

Die Dextronsäure giebt auch zweibasische Salze, wenn man die Lösungen der einbasischen in derselben Weise behandelt, wie Hlasiwetz zuletzt von denen der Gluconsäure angegeben hat **).

Geht die Einwirkung des Broms auf Dextrin weiter als zur Bildung der Dextronsäure nöthig ist, so entsteht aus dieser Säure, wie directe Versuche zeigten, Bromoform, Bromessigsäure und Oxalsäure.

Die Gluconsäure verhält sich ebenso.

Die Trennung dieser Zersetzungsproducte der beiden Säuren geschah nach dem Verfahren, welches in der von Hlasiwetz und mir ausgeführten Untersuchung der Proteïnstoffe angegeben ist.

Nicht unerwähnt darf ich die Beobachtung lassen, dafs Lösungen von dextronsaurem Kalk, wenn man sie andauernd

*) Diese Annalen **155**, 127.

) Daselbst **158, 253.

im Sieden erhält, nicht mehr so schnell krystallisiren und die Krystallisation überhaupt das Aeufsere des gluconsauren Kalks zeigt. Bei der Leichtigkeit, mit der Dextrin in Traubenzucker übergeht, hat eine Umwandlung der Dextronsäure in die isomere Gluconsäure nichts Auffälliges.

Von dem Dextrin abweichend verhalten sich andere Gummiarten.

Das arabische Gummi verhält sich bei dieser Behandlung wie der Milchzucker und giebt Lactonsäure *).

Ich kann hier noch anführen, dafs sich nach einem von mir angestellten Versuche das Tragantgummi eben so verhält, wie das arabische Gummi. Aus der Lactonsäure entsteht durch weitere Oxydation leicht Schleimsäure, und diese Säure scheidet sich schon zum Theil aus der gebromten Tragantlösung ab. Aus der Flüssigkeit selbst kann Lactonsäure in bekannter Weise gewonnen werden.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

*) Diese Annalen **122**, 110.

Ueber die Destillationsproducte des Zuckers mit Kalk;

von *R. Benedikt.*

(Eingelaufen den 13. März 1872.)

Im Anschlufs an die Arbeiten über einige Zuckerarten von Hlasiwetz und Habermann habe ich die Destillationsproducte des Zuckers mit Aetzkalk noch einmal untersucht, deren Hauptbestandtheil zuerst von Fremy *) unter dem Namen Metaceton $C_6H_{10}O$ beschrieben wurde. Ich hielt mich bei der Darstellung des Rohproductes an die Vorschrift von Gottlieb **), die sich von der Fremy's nur dadurch unterscheidet, dafs die Kalkmenge verringert ist (3 Kalk : 1 Zucker). Im Uebrigen habe ich dem schon bekannten Verlauf der Erscheinung nichts hinzuzufügen. Das Rohdestillat bestand aus zwei Schichten, einer trüben gelblichen wässerigen und einer dunkelbraunen öligen. Die erstere ist sauer von Reaction und enthält neben kleinen Mengen Essigsäure vornämlich Aceton, welches durch Destillation und Behandeln des Destillats mit Kochsalz abgeschieden, getrocknet, rectificirt und seinen Eigenschaften und der Zusammensetzung nach identificirt wurde.

Das ölige Destillat (circa 700 CC.) wurde zuerst mit Wasser umdestillirt und dadurch in zwei Hälften getrennt: in die mit den Wasserdämpfen verflüchtigte und die bei dem Destillationsrückstand hinterbliebene.

Die erstere von weingelber Farbe und süfslich-aromatischem Geruch wurde nun zunächst mit sehr verdünnter Kalilauge durchgeschüttelt, die alkalische Flüssigkeit mit Wasser

*) Fremy, diese Annalen **15**, 278.

) Gottlieb, diese Annalen **52, 127.

ausgewaschen, getrocknet und einer fractionirten Destillation unterworfen. Dadurch wurde das in diesem Oel noch vorhanden gewesene Aceton entfernt und zugleich die gelbe Färbung beseitigt, welche das Rohproduct, auch nach wiederholter Destillation für sich, sonst behält. Das mit Kali gewaschene und getrocknete Oel läfst sich durch fractionirte Destillation in Partieen trennen, von denen die ersten ganz farblos und nur die später kommenden gelb gefärbt sind. Die Operation des fractionirten Destillirens zeigte gleich, dafs man es mit einem Gemisch verschiedener Producte zu thun habe. Etwa ein gutes Drittel des Rectificats ging zwischen 80 und 100° über. Von dort an stieg der Siedepunkt stetig, bis das Thermometer zuletzt 250° zeigte. Die Partie zwischen 190 und 250° wurde wieder mit derjenigen vereinigt, die gleich im Anfange nach der Rectification mit Wasserdämpfen zurückgeblieben war. Auf diese Weise wurden drei Hauptpartieen erhalten:

A) Zwischen 80 und 100°.

B) Zwischen 100 und 190°.

C) Zwischen 190 und 250°.

Was über 250° übergegangen war erschien bereits als ein dickliches grünlichgelbes Oel, dessen Menge zu einer näheren Trennung durch Destillation nicht mehr ausreichte. Die drei vorstehenden Partieen wurden nun mit grofser Sorgfalt neuerdings rectificirt und aus A eine Fraction gewonnen, deren Siedepunkt ziemlich genau zwischen 83 und 84° lag, demjenigen, den auch Fremy für sein Metaceton gefunden hat. Meine Analysen dieser Partieen liefern auch dieselben Procentgehalte, wie sie Fremy gefunden hatte, und die von ihm aufgestellte Formel $C_6H_{10}O$ konnte ich auch noch durch die Bestimmung der Dampfdichte bestätigen. Die gefundenen Zahlen sind:

0,321 Grm. Substanz gaben 0,862 Kohlensäure und 0,290 Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	73,2	73,4
H	10,0	10,2.

Die Dampfdichte nach der Dumas'schen Methode bestimmt ergab D = 3,529 statt D = 3,587.

Das Metaceton ist demnach isomer mit dem Mesityloxyd, unterscheidet sich jedoch von demselben durch seinen Siedepunkt sowohl (der des Mesityloxyds liegt bei 131°), als auch durch seinen Geruch, der ein ketonartig-aromatischer, nicht eigentlich pfeffermünzartiger ist wie der des Mesityloxydes. Seine Bildung ist wie die des Mesityloxyds :

$$\underset{\text{Aceton}}{2C_3H_6O} - H_2O = C_6H_{10}O.$$

Es verbindet sich nicht mit doppelt-schwefligsauren Alkalien; Fünffach-Chlorphosphor bewirkt eine tief greifende Zersetzung. Die Einwirkung desselben erfolgt unter einer heftigen Wärmeentwickelung und liefert ein schwarzbraunes dickes Oel, welches sich bei der Destillation unter Entwickelung von viel Salzsäure und Hinterlassung eines starken kohligen Rückstandes so zersetzt, dafs nur einige Tropfen einer bräunlich gefärbten dünnflüssigen rauchenden Flüssigkeit erhalten werden konnten. Schwarz, der sich (1850) gleichfalls mit der Untersuchung der Zersetzungsproducte des Zuckers mit Kalk beschäftigte *), isolirte aus dem Rohgemenge ebenfalls die hier beschriebene Partie, nachdem er mit Kali und durch Destillation gereinigt hatte. Durch Gottlieb schon weifs man und Schwarz hat es bestätigt, dafs man durch Oxydation des Metacetons Ameisensäure, Essigsäure und Metaceton-(Propion)säure erhält. Schwarz hatte auch gefunden, dafs durch wasserfreie Phosphorsäure der Kohlenwasser-

*) Sitzungsberichte der k. Akad. in Wien 5, 159.

stoff C_6H_8 entsteht, ein benzolartig riechendes Oel, dessen Zusammensetzung er durch die Analyse ermittelt hatte. Ich meinestheils habe jedoch ohne Erfolg versucht, durch Jodwasserstoff, Natrium und Brom neue Derivate zu erhalten. Der Jodwasserstoff und das Brom liefern harzartige, nicht weiter zu reinigende Producte, das Natrium entzieht dem Oel den Sauerstoff nur sehr unvollständig und gleichfalls unter Verharzung des gröfsten Theils der Substanz.

Die zweite Verbindung, welche aus dem Rohproduct rein abzuscheiden mir gelang, befindet sich ihrer gröfsten Menge nach in der dritten der vorhin beschriebenen Hauptpartieen (C). Diese, von den drei angegebenen die gefärbteste, liefs sich nach dem Waschen mit Kali, Trocknen und neuem Fractioniren wieder in mehrere Oele von steigendem Siedepunkte zerlegen. Eines derselben, welches nach wiederholter Rectification zwischen 208 und 212° überging, der Menge nach der gröfste Antheil der ganzen Partie, gab bei der Analyse und Bestimmung der Dampfdichte Zahlen, welche die Formel $C_9H_{14}O$ verlangt.

1. 0,2092 Grm. Substanz gaben 0,609 Kohlensäure und 0,176 Wasser.
2. 0,2113 Grm. Substanz gaben 0,612 Kohlensäure und 0,190 Wasser.

Daraus ergiebt sich :

	Gefunden		
	I.	II.	Berechnet
C	78,13	78,56	78,26
H	9,40	9,94	10,15.

Die Bestimmungen der Dampfdichte nach Dumas ergab D = 5,20 statt D = 5,05. Dieses Oel ist demnach isomer mit dem Phoron (Sdp. = 210°) und dem Camphren, ohne jedoch mit einer dieser Verbindungen identisch zu sein. Es besitzt einen süfslich aromatischen, etwas an Bittermandelöl erinnernden Geruch und verhält sich dem Metaceton gleich gegen Fünffach-Chlorphosphor, Jodwasserstoff, Natrium. Durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure konnte

nur Essigsäure erhalten werden. Mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt entstand ein schwach petroleumartig riechender Kohlenwasserstoff, dessen Analyse und Dampfdichtebestimmung annähernd der hier auch wahrscheinlichsten Formel entspricht.

0,233 Grm. Substanz gaben 0,755 CO_2 und 0,205 Wasser.

Daraus ergiebt sich :

	Gefunden	Berechnet
C	88,3	90,0
H	9,8	10,0.

Die Dampfdichtebestimmung ergab D = 4,24 statt 4,39.

Dieser Kohlenwasserstoff ist indessen weder mit dem Mesitylen, noch mit dem Cumol identisch, wie vergleichende Versuche zeigten. Für die vorige, dem Phoron isomere Verbindung (Isophoron) läfst sich wohl keine andere Entstehung denken als:

$$3C_3H_6O - 2H_2O = C_9H_{14}O.$$

Die beiden Verbindungen Metaceton und Isophoron sind, wie ich annehmen mufs, die Hauptproducte der Zersetzung des Zuckers durch Aetzkalk in der Hitze. Die ganze zweite Partie (B) des Rohdestillats besteht, wie ich nach sehr mühsamen Fractionirungen und vielen Analysen der einzelnen Partieen Grund habe zu glauben, hauptsächlich aus einem Gemisch dieser beiden Verbindungen. Ich unterlasse es, die erhaltenen Zahlen alle anzuführen, die in der Mitte lagen zwischen denjenigen, welche die Formeln $C_6H_{10}O$ und $C_9H_{14}O$ verlangen. Zahlen, welche sich denjenigen näherten und manchmal dieselben waren, die Schwarz durch die Analyse seiner verschiedenen Fractionen erhalten hatte. Auch die mehrfach zur Controle ausgeführten Dampfdichtebestimmungen bestätigten diese gewifs wahrscheinlichste Auffassung.

Die Menge der bei der Destillation des Zuckers mit Kalk auftretenden flüssigen Zersetzungsproducte ist, verglichen mit

den gleichzeitig entwickelten Gasmengen, welche grofsentheils aus brennbaren Kohlenwasserstoffen bestehen, sehr gering. Man wird der Wahrheit am nächsten kommen, wenn man annimmt, der Zucker zersetze sich unter diesen Umständen nach folgender Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 = C_3H_6O + 2CO_2 + CH_4 + H_2O.$$

Aus dem primär gebildeten Aceton entstünden dann durch den Einfluſs der Basis aus dem sich sehr hoch erhitzenden Gemisch die vorhin beschriebenen Producte, die aus mehreren Moleculen Aceton durch Wasserverlust gebildet sind. Die am höchsten siedenden Antheile, die ich nicht näher untersuchen konnte, mögen noch höhere Condensationsproducte dieser Art enthalten. Ist die Zersetzung des Zuckers durch Kalk einmal eingeleitet, so schreitet sie rapid fort, und selbst die beste Kühlung verhindert nicht, daſs die entweichenden Gase einen Theil der flüssigen Destillationsproducte mitreiſsen und man dadurch Verluste erleidet. Die Kalkrückstände sind überdieſs von Kohle durchsetzt und grau. Läſst man das entwickelte Gas durch Wasser und Aetzlauge streichen und fängt es in einem Gasometer auf, so hat es seine frühere Eigenschaft beim Anzünden zu leuchten, verloren und brennt nunmehr mit weingeistartiger Flamme. Brom vermindert das Volumen des so gereinigten Gases fast gar nicht und es besteht in der That wesentlich nur aus Sumpfgas und etwas atmosphärischer Luft.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

Ueber einige Condensationsproducte des Aldehyds;

von *Aug. Kekulé.*

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingelaufen den 14. März 1872.)

IV. *Condensation von Aldehyd unter Wasserstoffaufnahme.*

Das Bittermandelöl erzeugt bekanntlich unter Aufnahme von Wasserstoff und gleichzeitiger Verdoppelung des Molecüls ein eigenthümliches Condensationsproduct, das Hydrobenzoïn: $C_{14}H_{14}O_2$. Ein ähnlicher Abkömmling ist bis jetzt aus dem Aldehyd der Essigsäure nicht erhalten worden. Seine Darstellung bot von verschiedenen Gesichtspunkten aus Interesse. Ein Körper, der zum Essigsäurealdehyd in derselben Beziehung steht, wie das Hydrobenzoïn zum Benzaldid, mufste ein zweiwerthiger Alkohol, ein Butylenglycol: $C_4H_{10}O_2$ sein; man durfte hoffen, durch das Studium seiner Umwandlungsproducte seine Constitution aufzuklären, also namentlich festzustellen, an welche Kohlenstoffatome die beiden Wasserreste angelagert sind; die an dem Glycol der Fettgruppe gemachten Erfahrungen waren dann vielleicht auf den entsprechenden zweiwerthigen Alkohol der aromatischen Reihe anwendbar, und so konnte ein Beitrag zur Erkenntnifs der wahren Natur des Hydrobenzoïns geliefert werden, dessen Constitution immer noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist, obgleich kaum irgend ein anderer Körper häufiger den Gegenstand von Untersuchungen und mehr noch von Betrachtungen gebildet hat.

Auf beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten mufste man bei der Untersuchung gefafst sein; dann gerade diejenigen Agentien, welche aus Benzaldid eine reichliche Ausbeute von

Hydrobenzoïn liefern, konnten bei dem so leicht veränderlichen Acetaldehyd nicht zur Anwendung gebracht werden. Am meisten Aussicht auf Erfolg bot die Behandlung des stark mit Wasser verdünnten Aldehyds mit Natriumamalgam in einer durch zeitweiligen Säurezusatz stets schwach sauer gehaltenen Flüssigkeit. Diefs sind nun gerade die Bedingungen, durch welche Wurtz den Aldehyd zu Aethylalkohol reducirt hat. Da indessen Wurtz seine Versuche in der Absicht angestellt hatte, diese Reducirbarkeit des Aldehyds zu Alkohol darzuthun, so durfte angenommen werden, dafs das gleichzeitig und vielleicht nur in geringer Menge entstehende Butylenglycol seiner Aufmerksamkeit entgangen war.

Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt, aber er hat auch gezeigt, dafs selbst in den günstigsten Bedingungen nur sehr kleine Mengen von Butylenglycol gebildet werden, so dafs sehr beträchtliche Quantitäten von Aldehyd verarbeitet werden mufsten, um die zu einer auch nur halb erschöpfenden Untersuchung nöthige Menge des Condensationsproductes darzustellen.

Das zur Bereitung des Butylenglycols angewandte Verfahren ist kurz folgendes. Reiner Aldehyd wurde mit dem drei- bis sechsfachen Volumen Wasser verdünnt und durch Einstellen der Flaschen in Eiswasser stets kalt gehalten. Dann wurde Natriumamalgam von 1 pC. allmälig eingetragen und die Flüssigkeit durch zeitweiligen Zusatz von verdünnter Salzsäure stets schwach sauer gehalten. Trotz aller Vorsicht konnte ein theilweises Verharzen des Aldehyds häufig nicht vermieden werden, und fast immer machte sich gebildeter Crotonaldehyd durch seinen charakteristisch stechenden Geruch bemerkbar. Die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit wurde zunächst filtrirt, dann mit kohlensaurem Natron neutralisirt und zur Gewinnung des gebildeten Aethylalkohols theilweise destillirt. Dabei ging mit den Alkohol- und Was-

serdämpfen stets etwas Crotonaldehyd über. Die rückständige Flüssigkeit wurde dann zunächst mit Aether ausgeschüttelt, um secundäre Umwandlungsproducte des Aldehyds zu entfernen, und nachher im Wasserbad bis nahe zur Trockene verdampft. Nun wurde Alkohol zugesetzt, das ausgeschiedene Chlornatrium entfernt und die Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Dabei wurde eine geringe Menge einer über 200° siedenden Flüssigkeit gewonnen, aus welcher durch wiederholte Rectification das Butylenglycol rein abgeschieden werden konnte. Die Methode der Reinigung war, wie man sieht, auf die Eigenschaften begründet, welche nach bekannten Analogieen von dem Butylenglycol erwartet werden durften.

Das Butylenglycol siedet bei 203,5 bis 204°; es ist eine farblose, dickflüssige, dem Glycol ähnliche Flüssigkeit, von süfsem, nur sehr schwach stechendem Geschmack. In Wasser und Alkohol ist es sehr leicht, in Aether nicht löslich. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich nur in sehr geringer Menge. Die Analyse führt zu der Formel $C_4H_{10}O_2$.

1. 0,2730 Grm. gaben 0,5814 Kohlensäure und 0,2750 Wasser.
2. 0,2448 Grm. gaben 0,4793 Kohlensäure und 0,2480 Wasser.

Daraus berechnet sich :

	Theorie		Gefunden	
			1.	2.
C_4	48	53,33	53,22	53,39
H_{10}	10	11,11	11,22	11,26
O_2	32	35,56	—	—
	90	100,00.		

Dafs die untersuchte Substanz wirklich ein Butylenglycol, also ein zweiwerthiger Alkohol ist, habe ich zwar durch besondere Versuche nicht festgestellt, halte es aber kaum für zweifelhaft. Von dem seither bekannten Butylenglycol ist der aus Aldehyd dargestellte Körper natürlich verschieden.

Ueber andere Eigenschaften des aus Aldehyd dargestellten Butylenglycols hoffe ich demnächst berichten zu können;

ich habe vorläufig wesentlich sein Verhalten gegen Oxydationsmittel studirt, weil ich hoffte, in dieser Weise am sichersten seine Constitution ermitteln zu können.

Von den zahlreichen der Theorie nach denkbaren Glycolen von der Formel $C_4H_{10}O_2$ kommen hier, da es sich um einen durch Condensation von zwei Aldehydmoleculen entstehenden Körper handelt, nur drei in Betracht, die durch folgende Formeln ausgedrückt werden können:

1. $CH_2(OH) — CH_2 — CH_2 — CH_2(OH)$.
2. $CH_2(OH) — CH_2 — CH(OH) — CH_3$.
3. $CH_3 — CH(OH) — CH(OH) — CH_3$.

Das vierte vom normalen Butan sich herleitende Glycol:

4. $CH_2(OH) — CH(OH) — CH_2 — CH_3$

braucht hier nicht berücksichtigt zu werden, da seine Bildung aus Aldehyd nicht gedacht werden kann. Dasselbe gilt von den beiden Glycolen, die sich vom tertiären Butan (Trimethylmethan: $CH[CH_3]_3$) herleiten und von den Körpern, die man als Butylidenglycole bezeichnen könnte, insofern sie die beiden Wasserreste in Verbindung mit demselben Kohlenstoffatom enthalten.

Ein Glycol von der ersten Formel kann nun bei der Oxydation zunächst eine Oxybuttersäure, es mufs als Endproduct Bernsteinsäure liefern. Auch aus dem zweiten Glycol könnte zuerst eine Modification der Oxybuttersäure entstehen; eine zweibasische Säure von vier Kohlenstoffatomen kann bei weiterer Oxydation nicht gebildet werden, es ist vielmehr Spaltung in Essigsäure und Oxalsäure, resp. deren Zersetzungsproducte zu erwarten. Das dritte Glycol endlich kann bei der Oxydation überhaupt keine Säure von vier Kohlenstoffatomen erzeugen, es mufs direct in zwei Essigsäuremolecule zerfallen.

Das Butylenglycol wurde daher in Destillirapparaten einerseits mit Salpetersäure und andererseits mit einer wässe-

rigen Lösung von Chromsäure oxydirt. Bei Anwendung von Salpetersäure trat etwas Kohlensäure auf; das stark saure Destillat enthielt viel Essigsäure, die durch das Silbersalz identificirt wurde; im Rückstand war so viel Oxalsäure enthalten, dafs sie mit Leichtigkeit in Krystallen daraus gewonnen werden konnte. Bernsteinsäure konnte, trotz sorgfältiger Versuche, nicht aufgefunden werden; überhaupt keine andere als die genannten Säuren. Besondere Aufmerksamkeit verdienen die folgenden weiteren Beobachtungen. Das wässerige die Essigsäure enthaltende Destillat zeigte in unverkennbarer Weise den charakteristisch stechenden Geruch des Crotonaldehyds; die entweichenden Gase aber riechen deutlich nach gewöhnlichem Aldehyd, und als sie durch Wasser geleitet wurden, konnte mit diesem der helle für den Acetaldehyd charakteristische Silberspiegel hervorgebracht werden.

Aehnliche Resultate gab die Oxydation mit Chromsäure. Auch hier trat der Geruch des Crotonaldehyds auf; auch hier konnte in den entweichenden Gasen gewöhnlicher Aldehyd mittelst der Silberreaction nachgewiesen werden. Es entwich Kohlensäure, wie ich glaube sogar in gröfserer Menge als bei der Oxydation durch Salpetersäure. Das Destillat enthielt viel Essigsäure; die von der Chromsäure so leicht oxydirbare Oxalsäure aber war im Rückstand nicht aufzufinden.

Aus den Hauptproducten dieser Oxydationen ergiebt sich direct, dafs dem untersuchten Butylenglycol die zweite der oben zusammengestellten Formeln beigelegt werden mufs. Die Bildung der Essigsäure und der Oxalsäure sind dann leicht erklärlich; auch des Auftreten des Acetaldids kann ohne Schwierigkeit erklärt werden. Aber der Crotonaldehyd?

Da der Crotonaldehyd das dem Butylenglycol am nächsten stehende unter den beobachteten Oxydationsproducten ist, so wurde reiner Crotonaldehyd sowohl mit Salpetersäure als mit wässeriger Chromsäure oxydirt. Die Producte waren dieselben

wie die aus Butylenglycol. Es entwich etwas Kohlensäure und im Destillat war viel Essigsäure enthalten; drei Silbersalze gaben 64,59, 64,65 und 64,69 pC. Silber, während das essigsaure Silber 64,67 pC. Silber enthält. Bei Anwendung von Salpetersäure konnte aus dem Rückstand viel oxalsaurer Kalk und aus diesem leicht krystallisirte Oxalsäure erhalten werden. Bei beiden Oxydationen rochen die entweichenden Gase unverkennbar nach Aldehyd und mit ihnen beladenes Wasser gab prachtvolle Silberspiegel.

Nach diesen Resultaten mufs die Oxydation des Butylenglycols in folgender Weise gedeutet werden. Das Butylenglycol ist offenbar nach der zweiten der oben zusammengestellten Formeln zusammengesetzt:

$$CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CH_2(OH).$$

Bei der Oxydation tritt zunächst und wohl nur durch die Einwirkung der im Oxydationsmittel enthaltenen Säure, Wasser aus; dadurch treten die beiden inneren Kohlenstoffatome in dichtere Bindung und es entsteht Crotonalkohol:

$$CH_3 - CH = CH - CH_2(OH),$$

welcher sofort weiter zu Crotonaldehyd oxydirt wird:

$$CH_3 - CH = CH - CHO.$$

Jetzt sind die dichter gebundenen und wasserstoffärmeren Kohlenstoffatome der Oxydation zuerst ausgesetzt. An beide tritt, indem sich die dichtere Bindung völlig löst, Sauerstoff. Die eine (nach vorn geschriebene) Hälfte des in Bruchstücke zerfallenden Moleculs bildet Acetaldehyd, der sich zum gröfsten Theil weiter oxydirt. Die andere Hälfte liefert zunächst einen Aldehyd der Oxalsäure, aus welchem durch weitere Oxydation direct Oxalsäure gebildet wird, die dann ihrerseits, wenigstens bei Anwendung von Chromsäure, sogleich weiter zerfällt.

Wenn die oben gemachte Annahme richtig ist, wenn also dichter gebundene Kohlenstoffatome bei Anwendung von Salpetersäure und von Chromsäure als Oxydationsmittel zuerst

der Oxydation ausgesetzt sind; und wenn der Acetaldehyd wirklich das Oxydationsproduct der Gruppe $CH_3 - CH =$ ist, so mufs natürlich auch die Crotonsäure selbst:

$$CH_3 - CH = CH - CO_2H$$

bei der Oxydation Aldehyd und Essigsäure und bei Anwendung von Salpetersäure auch Oxalsäure liefern. Der Versuch hat diese Vermuthung in der That bestätigt. Die Crotonsäure setzt zwar den genannten Oxydationsmitteln weit stärkeren Widerstand entgegen als der ihr entsprechende Aldehyd; aber wenn überhaupt Oxydation stattfindet, so erfolgt dieselbe in der angedeuteten Richtung. Wird Crotonsäure mit verdünnter Salpetersäure oder mit einer wässerigen Lösung von Chromsäure destillirt, so geht viel Crotonsäure unverändert über und die aus dem Destillat dargestellten unlöslicheren Silbersalze zeigen genau den Silbergehalt des crotonsauren Silbers. (Ein bei Anwendung von Chromsäure gewonnenes Silbersalz gab 55,17 pC., ein nach Destillation mit Salpetersäure bereitetes 56,00 pC. Silber; das crotonsaure Silber verlangt 55,96 pC.) Dabei trat bisweilen der Geruch von Aldehyd auf, aber es gelang nicht, in den entweichenden Gasen den Aldehyd in der früher angegebenen Weise durch die Silberreaction nachzuweisen. Erst als Crotonsäure mit chromsaurem Kali und wenig Wasser erwärmt und in die warme Flüssigkeit allmälig Schwefelsäure von mittlerer Concentration eingegossen wurde, trat am oberen Ende des aufwärts gerichteten Kühlers bis an das Ende der Operation unverkennbar der Geruch von Aldehyd auf, und mit den entweichenden Gasen beladenes Wasser gab die deutlichste Aldehydreaction. Als dann Crotonsäure längere Zeit mit Salpetersäure gekocht wurde, konnte im Rückstand Oxalsäure nachgewiesen werden.

Die beschriebenen Oxydationsversuche führen zu einigen allgemeineren Schlüssen, auf welche ich gleich näher eingehen will. Ich mufs zunächst bemerken, dafs sie in Betreff des

Crotonaldehyds die früher gemachten Erfahrungen und die darauf begründete Ansicht über die Constitution dieses Körpers bestätigen. Wie früher beim Schmelzen der Crotonsäure mit Kalihydrat, so habe ich jetzt bei Behandlung des Crotonaldehyds mit Salpetersäure und mit Chromsäure ein Zerfallen in der Mitte des Moleculs beobachtet. Wenn überhaupt aus derartigen Spaltungen Schlüsse auf die Constitution der zersetzten Substanzen gezogen werden dürfen, so wird man in dem vorliegenden Fall, wo verschiedenartige Agentien eine Spaltung an derselben Stelle hervorrufen, gewifs die Ansicht für berechtigt halten, die doppelte Bindung fände zwischen den beiden mittleren Kohlenstoffatomen statt.

Für das aus Aldehyd entstehende Butylenglycol zeigen schon die bei der Oxydation entstehenden Producte, dafs es durch die oben schon mitgetheilte Formel $CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CH_2(OH)$ ausgedrückt werden mufs. Der Umstand, dafs aus ihm Crotonaldehyd gebildet wird, dessen Structur als völlig festgestellt angesehen werden darf, dient dieser Ansicht als weitere Stütze. Die Bildung des Butylenglycols aus Aldehyd erscheint der des Crotonaldehyds völlig analog, und man giebt sich von dem Mechanismus dieser Condensation mit ziemlicher Leichtigkeit Rechenschaft. Wenn man nun, gestützt auf die mitgetheilten Versuche, für das aus Aldehyd entstehende Butylenglycol die Formel:

$$CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CH_2(OH)$$

annehmen will, so wird man sich wohl veranlafst sehen für das unter ganz ähnlichen Bedingungen aus dem Benzaldid entstehende Hydrobenzoïn einen ähnlichen Mechanismus der Bildung und eine ähnliche Constitution anzunehmen. Das Hydrobenzoïn wäre dann aufzufassen als:

$$C_6H_5 - CH(OH) - C_6H_4 - CH_2(OH).$$

Es erschiene als Abkömmling des interessanten, von Zincke*) vor einiger Zeit entdeckten Kohlenwasserstoffs, des Benzyltoluols:

$$C_6H_5 - CH_2 - C_6H_4 - CH_3$$

*) Diese Annalen **161**, 93.

oder vielleicht als Abkömmling einer mit diesem Benzyltoluol isomeren Substanz, in welcher die an die Gruppe C_6H_4 angelagerten Reste sich in relativ verschiedener Stellung befinden *).

Hätten die mit dem Butylenglycol angestellten Versuche für diesen Körper zu der Formel :

$$CH_3 - CH(OH) - CH(OH) - CH_3$$

geführt, so würde man darin eine Stütze für die von Grimaux und von mir vor längerer Zeit für das Hydrobenzoïn vorgeschlagene Formel :

$$C_6H_5 - CH(OH) - CH(OH) - C_6H_5$$

gefunden haben.

Ich mufs jetzt darauf aufmerksam machen, dafs Oxydationsversuche mit Salpetersäure und auch mit Chromsäure in ganz ähnlicher Weise zur Ermittelung der Constitution der sogenannten wasserstoffärmeren Verbindungen benutzt werden können, wie die schon seit längerer Zeit gebräuchlichen Schmelzversuche mit Kalihydrat. Dabei ist nur zu berücksichtigen, dafs die genannten Säuren in ganz anderer Weise einwirken wie das schmelzende Alkali. Salpetersäure und Chromsäure sind wahre Oxydationsmittel. Sie bewirken Spaltung durch Sauerstoffzufuhr. Die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome werden durch Sauerstoff gesprengt. Deshalb entsteht aus Crotonsäure nur Ein Molecul Essigsäure, während die andere Hälfte des Crotonsäuremoleculs in Oxalsäure, resp. deren Oxydations- und Spaltungsproducte umgewandelt wird. Die Salpetersäure hat vor der Chromsäure den Vorzug, dafs sie die Oxalsäure als solche bestehen läfst.

Das schmelzende Kalihydrat ist kein eigentliches Oxydationsmittel; es wirkt vielmehr als Säure bildendes, aber gleichzeitig Wasserstoff zuführendes Agens. Seine Wirkung auf

*) Vgl. Zincke, Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 1871, 838.

Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung ist ganz ähnlicher Art, wie die Wirkung des Kalihydrats auf Cyanide. So kommt es, dafs ein Molecul Crotonsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat zwei Molecule Essigsäure erzeugt. Während die eine Hälfte des Crotonsäuremoleculs, unter Sprengung der doppelten Kohlenstoffbindung, Sauerstoff, oder genauer ausgedrückt die Gruppe O_2K aufnimmt, wird den verwendbar werdenden Kohlenstoffverwandtschaften der zweiten Hälfte Wasserstoff zugeführt und so ein zweites Molecul Essigsäure gebildet.

Mit diesen Anschauungen stimmen auch die an dem Allylalkohol und der Acrylsäure gemachten Erfahrungen überein. Der Allylalkohol liefert bei Behandeln mit wahren Oxydationsmitteln (Chromsäure) keine Essigsäure; beim Schmelzen mit Kalihydrat aber wird aus der Acrylsäure Essigsäure gebildet.

Rinne und Tollens *) schliefsen also mit Recht aus ihren Versuchen, dafs der von ihnen oxydirte Allylalkohol nicht:

$$CH_2 - CH = CH(OH)$$

sondern

$$CH_2 = CH - CH_2(OH)$$

sei. Aber aus meinen Versuchen ergiebt sich mit mindestens derselben Wahrscheinlichkeit, dafs dem Crotonaldehyd und der Crotonsäure nicht die Formel:

$$CH_2 = CH - CH_2 - CO_2H,$$

sondern vielmehr die Formel:

$$CH_2 - CH = CH - CO_2H$$

beigelegt werden mufs. Rinne und Tollens werden die Berechtigung dieser Schlüsse zugeben; denn wenn aus der Beobachtung, dafs aus dem Allylalkohol bei Oxydation mit Chromsäure keine Essigsäure entsteht, geschlossen werden darf, der Allylalkohol enthalte sicher nicht die Methylgruppe; so wird man andererseits aus der Thatsache, dafs der Crotonaldehyd bei der Oxydation Essigsäure liefert, den Schlufs ziehen müssen, in ihm sei sicher die Methylgruppe enthalten. Der

*) Diese Annalen **159**, 105 und Zeitschr. f. Chemie 1871, 270.

von Tollens *) vorgebrachten Bemerkung, beim Schmelzen der Crotonsäure mit Kalihydrat habe vielleicht eine Umlagerung statt gefunden, was bei den bei niedriger Temperatur verlaufenden Oxydationen mit Chromsäure nicht anzunehmen sei, ist wohl von Anfang wenig Werth beigelegt worden; sie kann jedenfalls jetzt, nachdem die Bildung von Essigsäure bei Einwirkung von Salpetersäure und von Chromsäure auf Crotonaldehyd nachgewiesen worden ist, nicht mehr für berechtigt gehalten werden. Die von Fittig **) in neuester Zeit gemachten Bemerkungen können hier wohl mit Stillschweigen übergangen werden, da sie der Allyldebatte keine neuen Gesichtspunkte hinzufügen.

Die Frage liegt jetzt noch genau so wie früher; nur mufs jetzt sowohl für den Allylalkohol als auch für die Crotonsäure die Constitution als mit Sicherheit festgestellt angesehen werden. Jetzt handelt es sich also darum zu erklären, in welcher Weise aus dem nach der Formel :

$$CH_2 = CH - CH_2(OH)$$

constituirten Allylalkohol die nach der Formel :

$$CH_3 - CH = CH - CO_2H$$

zusammengesetzte Crotonsäure gebildet wird. Die Versuchung, zu der so bequemen und so beliebt gewordenen Hypothese der sogenannten molecularen Umlagerung seine Zuflucht zu nehmen, ist grofs. Aber durch diese Annahme ist Nichts erklärt, so lange nicht nachgewiesen oder wenigstens wahrscheinlich gemacht wird, wo und wie diese Umlagerung stattfindet.

Ist schon das aus dem Allylalkohol dargestellte Jodid nicht mehr

$$CH_2 = CH - CH_2J \text{ sondern } CH_3 - CH = CHJ,$$

oder findet die Umlagerung erst bei der Bildung des Cyanids statt, so dafs aus dem ersten Jodid nicht die Cyanverbindung:

$$CH_2 = CH - CH_2 - CN \text{ sondern : } CH_3 - CH = CH - CN$$

gebildet wird? Oder soll endlich angenommen werden, die

*) Zeitschrift für Chemie 1871, 253.

) Diese Annalen **161, 321.

innere Structur sei von dem Alkohol bis zu dem Cyanid dieselbe geblieben, aber das nach der ersten Formel constituirte Cyanid liefere bei seiner Zersetzung die dem zweiten Cyanid entsprechende Säure.

Auf den ersten Blick will es scheinen, als sei eine Umlagerung noch am ersten bei der Bildung des Jodids aus dem Alkohol anzunehmen. Nach gewissen Analogieen könnte eine solche Umlagerung sogar einigermafsen wahrscheinlich erscheinen. Es könnte zunächst das dem Alkohol entsprechende Jodid :

$$CH_2 = CH - CH_2J$$

gebildet werden. Dieses könnte sich durch Aufnahme von Jodwasserstoff umwandeln in :

$$CH_2 - CHJ - CH_2J.$$

Jetzt könnte das an das innere Kohlenstoffatom gebundene Jod in Form von Jodwasserstoff austreten, indem es dem mit Jod gebundenen äufseren Kohlenstoffatom Wasserstoff entzieht. So würde die doppelte Kohlenstoffbindung wieder hergestellt und das gebildete Allyljodid wäre :

$$CH_2 - CH = CHJ.$$

In der von Geromont *) beobachteten Verbindbarkeit des Allylbromids mit Bromwasserstoff könnte man vielleicht eine Stütze für diese Annahme erkennen, die sich, mutatis mutandis, auf zahlreiche andere Fälle anwenden läfst.

Ich will für den Augenblick auf die eigenthümlichen Consequenzen nicht weiter eingehen, zu welchen ein weiteres Verfolgen dieser Hypothese führt. Ich ziehe es vielmehr vor, auch hier das Experiment zu Rathe zu ziehen, um später die Thatsachen reden zu lassen. Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Dr. Rinne begonnen habe, bieten alle Aussicht, das Dunkel, welches jetzt in diesem Gegenstand noch herrscht, endgültig aufzuklären.

*) Diese Annalen **155**, 369.

Ueber Rufiopin;

von *C. Liebermann* und *C. Chojnacki.*

(Eingelaufen den 14. März 1872.)

Der von uns mit dem Namen Rufiopin bezeichnete Farbstoff wurde zuerst 1853 von Anderson *) als charakteristische Farbenreaction des Opianyls und Teropiammons gegen erwärmte concentrirte Schwefelsäure beobachtet und später **) (1856) von demselben Chemiker bei der gleichen Einwirkung auf Opiansäure als brauner Niederschlag erhalten, welcher mit Beizen die nämlichen Farben gab, wie sie bei Anwendung der Krappwurzel erhalten werden. Die Differenz von 2 Mol. H_2O zwischen der Formel der Opiansäure $C_{10}H_{10}O_5$ und der zu jener Zeit für Alizarin angenommenen $C_{10}H_6O_3$ liefs es ihm damals nicht unmöglich erscheinen, dafs der neue Farbstoff Alizarin sei. Eine weitere Untersuchung der Substanz blieb zwar vorbehalten, ist aber nicht ausgeführt worden, und selbst Analysen des Farbstoffs wurden niemals bekannt. Da nun der von Anderson vermuthete einfache Zusammenhang durch Matthiessen und Foster's ***) schöne Untersuchungen über das Narcotin, sowie durch die veränderte Formel des Alizarins †) hinfällig geworden war, so hielten wir eine Untersuchung des Farbstoffs für geboten, und zwar um so mehr, als nach den merkwürdigen Erfahrungen, welche Jaffé ††) an der Rufigallussäure gemacht hatte, sich uns die Ansicht aufdrängte, dafs hier bei der völlig analogen

*) Diese Annalen **66**, 188 u. 191.

) Daselbst **99, 51.

***) Daselbst Suppl.-Bd. **1**, 330; **2**, 377; **5**, 332.

†) Daselbst Suppl.-Bd. **7**, 257.

††) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 694.

Reaction ein neuer Uebergang aus einer Benzolverbindung zu einem farbigen Abkömmling des Anthracens vorliegen möchte.

Nach Matthiessen und Foster's Untersuchungen lassen sich der Hemipinsäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoff zwei Methylgruppen entziehen. Unter gleichzeitiger Abspaltung von CO_2 hinterbleibt eine Hypogallussäure genannte Säure der Formel $C_7H_6O_4$, die als ein Isomeres der Protocatechusäure angesehen wird. Ihre Abstammung vom Benzol ist zwar bisher nicht direct nachgewiesen, aber mit grofser Wahrscheinlichkeit anzunehmen. Die Opiansäure ist leicht durch Oxydation in Hemipinsäure überführbar, und man darf daher annehmen, dafs auch sie bei geeigneten Reactionen in Hypogallussäure verwandelt werden kann.

Da die Bildung der Rufigallussäure aus Gallussäure sich nach folgender Gleichung vollzieht:

$$\underset{\text{Gallussäure}}{2\,(C_7H_6O_5)} - 2\,H_2O = \underset{\text{Rufigallussäure}}{C_{14}H_8O_8}$$

so schien uns die Entstehung des Farbstoffs aus Opiansäure in der Weise wahrscheinlich, dafs durch die oxydirende Wirkung der concentrirten Schwefelsäure unter SO_2- und CO_2-Entwickelung das Methyl aus den beiden Methoxylgruppen und das zu CO_2 oxydirte CO abgespalten werden:

$$\underset{\text{Opiansäure}}{C_6H_2\begin{cases}(OCH_3)_2\\COOH\\COH\end{cases}} + 5\,SO_3 = \underset{\text{Hypogallussäure}}{C_6H_2\begin{cases}(OH)_2\\COOH\end{cases}} + 3\,CO_2 + 5\,SO_2 + 2\,H_2O$$

und dafs dann die Condensation gerade wie bei der Rufigallussäure verlaufen würde:

$$\underset{\text{Hypogallussäure}}{2\,(C_7H_6O_4)} - 2\,H_2O = \underset{\text{Rufiopin.}}{C_{14}H_8O_6}$$

Die zu unseren Versuchen verwendete Opiansäure wurde nach dem von Wöhler *) angegebenen Verfahren der Oxydation von Narcotin mit Braunstein unter Zugrundelegung der

*) Diese Annalen **50**, 1.

von Matthiessen und Foster*) empfohlenen quantitativen Verhältnisse dargestellt. Sie wurde nach dem Reinigen mit unterchlorigsaurem Natron in schönen weifsen Krystallen erhalten, welche die von Wöhler angegebenen Eigenschaften und den Schmelzpunkt 145° besafsen. Je 100 Grm. Narcotin gaben 45 Grm. reine Opiansäure.

Um den von Anderson beobachteten Farbstoff darzustellen, mufs man Opiansäure mit concentrirter Schwefelsäure bis gegen 180° erhitzen. Bei dieser Temperatur geht die gelbbraune Farbe der Lösung in violettroth über, indem sich gleichzeitig schweflige- und Kohlensäure entwickeln. Es ist gut, nicht allzuviel Opiansäure auf einmal zu verarbeiten und eine bedeutende Menge Schwefelsäure anzuwenden, einestheils um die Temperatur gleichmäfsig erhalten zu können, anderntheils um die Deutlichkeit der Farbenreaction nicht durch gröfsere Tiefe der Färbung zu beeinträchtigen. Man erwärmt auf dem Sandbad im Kolben mit in die Flüssigkeit tauchendem Thermometer; 10 Grm. Opiansäure in 250 Grm. concentrirter Schwefelsäure erwiesen sich als die günstigsten Verhältnisse zur Darstellung des Farbstoffs.

Beim Eingiefsen der erkalteten Lösung in Wasser fällt dieser als schwarzer Niederschlag aus. Seine Reinigung bietet erhebliche Schwierigkeit und führt nicht unbedeutende Verluste herbei. Als bestes Mittel erwies sich wiederholtes Lösen in verdünntem Natron und Fällen mit Säure, wobei die Farbe des Niederschlags in Gelbbraun übergeht. Obwohl der Farbstoff in Aether wenig löslich ist, wählten wir doch diefs Lösungsmittel deshalb, weil die Substanz beim Verdunsten desselben in schönen gelbrothen Krusten zurückbleibt.

Die Ausbeute an Farbstoff läfst viel zu wünschen übrig; 40 Grm. Opiansäure gaben kaum 3 Grm. gereinigten Rufiopins.

---

*) Chem. soc. Journal **16**, 345.

Im Aeufseren zeigt dieser Farbstoff die gröfste Aehnlichkeit mit denen des Krapps und der Rufigallussäure. Er löst sich in den fixen Alkalien mit der violettrothen Farbe des Purpurins, ohne bei Luftzutritt aus dieser Lösung auszufallen.

Setzt man die Alkalilösung vorsichtig hinzu, so bemerkt man eine Aufeinanderfolge zweier verschiedener Nüancen, gerade wie bei den erstgenannten Farbstoffen, was unzweifelhaft von einer stufenweisen Sättigung der Hydroxyle mit Alkali herrührt. Ammoniak löst ihn mit rothbrauner Farbe. Diese Lösung fällt aus Chlorbaryum einen violetten, aus Chlorcalcium einen röthlichvioletten Lack. Beide Salze werden durch eine alkoholische Lösung des Farbstoffs nicht gefällt. Der Bleilack ist rothbraun. Mit Eisenoxyd und Thonerde vorgebeizter Kattun nimmt Färbungen an, deren Farbenton ungefähr die Mitte zwischen den von Alizarin und von Rufigallussäure hervorgerufenen hält. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine violettrothe Lösung, welche der der Rufigallussäure völlig gleicht. Der Farbstoff kann mit Kali geschmolzen werden, ohne Veränderung zu erleiden.

Das Rufiopin ist nur unter sehr bedeutender Zersetzung in orangefarbigen Flocken sublimirbar. Es ist in kochendem Wasser etwas löslich und erscheint beim Abdampfen in kleinen gelben Nadeln. Aus Alkohol, in dem es selbst in der Kälte nicht sehr schwer löslich ist, kann es in undeutlichen gelbrothen Nadeln erhalten werden. Aether, Benzol, Chloroform lösen nur geringe Mengen, in Eisessig ist es stark löslich.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. Bei 125° getrocknet 0,2311 Grm. Substanz gaben 0,0862 H_2O und 0,5267 CO_2.

II. Bei 140° getrocknet 0,2300 Grm. Substanz gaben 0,0794 H_2O und 0,5281 CO_2.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	$C_{14}H_8O_6$
C	62,15	62,61	61,76
H	4,15	3,82	2,95

Da wir wegen des zu hoch gefundenen Kohlen- und Wasserstoffgehalts der Ansicht waren, der Farbstoff möchte noch mit Methoxylgruppen versehene, also nicht völlig zersetzte Substanz beigemengt enthalten, so haben wir ihn von Neuem der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure unterworfen. Das erhaltene Product wurde aus Aether umkrystallisirt. Beim Trocknen schwärzte es sich nicht mehr wie die vorige Substanz.

Dasselbe ergab bei 150° getrocknet folgende Werthe:

0,2327 Grm. Substanz gaben 0,0803 H_2O und 0,5259 CO_2.

0,2448 Grm. Substanz gaben 0,0830 H_2O und 0,5477 CO_2.

0,2127 Grm. Substanz gaben 0,0670 H_2O und 0,4798 CO_2.

	Gefunden			Berechnet $C_{14}H_8O_6$
C	61,62	61,03	61,54	61,76
H	3,82	3,75	3,48	2,95

Trotz des fortdauernd etwas zu hoch gefundenen H-Gehalts erscheint uns die obige Formel wegen der weiter unten zu betrachtenden Zerlegung des Farbstoffs als die einzig annehmbare.

Das Kalksalz ergab folgende Zahlen:

0,2457 Grm. Substanz gaben 0,0809 $CaCO_3$, entsprechend 32,56 pC. $CaCO_3$.

$C_{14}H_8CaO_6$ erfordert 32,25 pC. $CaCO_3$.

Das Barytsalz ergab bei 100° getrocknet:

0,2463 Grm. Substanz gaben 0,1307 $BaSO_4$, entsprechend 31,23 pC. Ba.

0,1966 Grm. Substanz gaben 0,1050 $BaSO_4$, entsprechend 31,40 pC. Ba.

$C_{14}H_8BaO_6$ erfordert 33,65 pC. Ba.

$C_{14}H_8BaO_6 + H_2O$ erfordert 32,23 pC. Ba.

Leider reichte die Substanz zu einer Wasserbestimmung nicht mehr hin.

Beim Erhitzen von Rufiopin mit Zinkstaub erhält man Anthracen. Es empfiehlt sich, zu diesem Versuch möglichst reinen Farbstoff anzuwenden, da der unreine bei der hohen

Temperatur verkohlt, ehe seine Dämpfe über eine zur Reduction genügende Schicht glühenden Zinkstaubs gestrichen sind. Diese Regel ist übrigens ganz allgemein bei der Bayer'schen Zinkstaubreaction zu berücksichtigen; denn auch bei anderen Substanzen sinkt die Ausbeute an Kohlenwasserstoff sehr rasch durch geringe Unreinheiten.

Reines Rufiopin liefert hierbei 10 pC. rohes Anthracen. Wir haben den Kohlenwasserstoff, von dem wir im Ganzen circa $^1/_4$ Grm. in reinem Zustande sammelten, nicht analysirt, weil wir die scharfe Feststellung der Eigenschaften an nicht zu geringen Mengen Substanz in diesem Falle für weitaus entscheidender als die Analyse ansahen. Es wurden zu dem Ende folgende Reactionen angestellt, welche die Identität des Kohlenwasserstoffs mit Anthracen aufser allen Zweifel stellen:

1) Verdunsten der Lösung in Benzol, charakteristisches Anschiefsen silberglänzender Blättchen.
2) Sublimation. Wie Anthracen.
3) Die Lösung in Benzol färbt sich auf Zusatz von Pikrinsäure roth; beim Verdunsten lange rothe Nadeln, die durch Alkohol und Ammoniak zersetzt werden.
4) Schmelzpunktsbestimmungen: Roher Kohlenwasserstoff einmal aus Benzol krystallisirt, Schmelzpunkt 201°; zweite Krystallisation 207°; — Roher Kohlenwasserstoff sublimirt, dann einmal aus Benzol krystallisirt, Schmelzpunkt 211°; zweite Krystallisation 211°. Die Lösung dieser Portion in Benzol zeigt schon schöne violette Fluorescenz.
5) Kochen mit Eisessig und Chromsäure. Das durch Wasser gefällte weifse Chinon sublimirt in langen gelblichen Nadeln, Schmelzpunkt 277°.
6) Das mit concentrirter Schwefelsäure erhitzte Chinon verwandelt sich in eine Sulfosäure, deren Barytsalz mit Kali verschmolzen Alizarin liefert.

Die beiden letzten Reactionen können, da sie sich mit sehr geringen Mengen Substanz ausführen lassen, vortrefflich zur Erkennung kleiner Mengen Anthracen benutzt werden.

Da demnach das Rufiopin bei der Reduction unzweifelhaft Anthracen liefert, so findet bei der Bildung desselben

gerade wie bei der der Rufigallussäure eine Zusammenlagerung zweier carboxylirter Benzolreste zu einer Anthracengruppe statt.

Seinem ganzen Verhalten nach schliefst sich das Rufiopin den Anthracenfarbstoffen aufs Engste an, von denen jetzt folgende Reihe bekannt ist:

$C_{14}H_8O_3$ Monooxyanthrachinon
$C_{14}H_8O_4$ Alizarin (Chrysophansäure?)
$C_{14}H_8O_5$ Purpurin (Frangulinsäure?)
$C_{14}H_8O_6$ Rufiopin (Pseudopurpurin?)
$C_{14}H_8O_8$ Rufigallussäure.

Hemipinsäure giebt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure denselben Farbstoff wie Opiansäure.

Da es uns darauf ankam, unsere Hypothese von der Bildung des Farbstoffs aus Hypogallussäure an dieser selbst zu beweisen, so haben wir Hemipinsäure, welche nach Wöhler's Verfahren dargestellt war, mit Jodwasserstoffsäure erhitzt. Liechti*) bestreitet bekanntlich, dafs die hierbei entstehende eisenbläuende Säure, welche Matthiessen und Foster**) Hypogallussäure nennen, die Formel $C_7H_6O_4$ besitzt; nach ihm bilden sich gleichzeitig zwei isomere, um zwei H-Atome ärmere Säuren $C_{14}H_{10}O_8$, die Opin- und Isopinsäure, welche im Krystallwassergehalt und in der Nuance ihrer Färbung mit Eisenchlorid verschieden sind.

Die Ausbeute an diesen Säuren ist, wie auch aus Liechti's Arbeit hervorgeht, sehr gering, und es ist uns nicht gelungen, die Opin- und Isopinsäure mit Sicherheit von einander zu trennen. Ueberhaupt scheint uns dieser Theil von Liechti's Arbeit der Wiederholung bedürftig. Diejenige Säure, welche in ihren Eigenschaften mit den von Matthiessen und Foster für Hypogallussäure und von Liechti für Isopinsäure

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. 7, 129.
**) A. a. O.

angegebenen nahezu übereinstimmte, wurde mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt. Hierbei tritt aber Gasentwickelung unter Zerstörung der Substanz ein, eine Bildung von Farbstoff wurde nicht wahrgenommen.

Der negative Verlauf dieses Versuchs widerlegt nicht unsere oben ausgesprochene Ansicht von der Bildung des Rufiopins. Er scheint nur anzudeuten, dafs die erste Condensation zur Bildung des Farbstoffs aus Opian- oder Hemipinsäure stattfindet, ehe die Methylgruppen völlig abgespalten sind, und dafs diese erst im weiteren Verlauf der Reaction zerstört werden. Hiermit steht wahrscheinlich auch die geringe Ausbeute an Rufiopin aus diesen Säuren im Zusammenhang.

Berlin, Laboratorium der Gewerbeacademie, März 1872.

Ueber Naphtazarin;

von *C. Liebermann.*

(Eingelaufen den 14. März 1872.)

Im Laufe einer Arbeit über die farbigen Abkömmlinge einiger Naphtalinderivate fand Roussin *) 1861 eine eigenthümliche Reaction, welche aus dem Binitronaphtalin einen stickstofffreien Farbstoff erzeugt. Wegen gewisser Aehnlichkeiten desselben mit dem Alizarin, namentlich aber wegen der damals üblichen Auffassung des Krapproths als eines Naphtalinabkömmlings, hielt Roussin den so gewonnenen Farbstoff mit dem des Krapps für identisch. Die Bezeichnung „künstliches Alizarin“, welche Roussin der Substanz in sei-

*) Compt. rend. 52, 1033.

ner ersten Mittheilung an die Pariser Academie beilegte, erwies sich jedoch durch die kurz darauf von demselben Chemiker angestellten Analysen *), welche von den berechneten weit abweichende Zahlen ergaben, als unhaltbar. Als darauf Jacquemain **) auch in den Reactionen beider Körper bedeutende Unterschiede nachgewiesen hatte, belegte E. Kopp ***) diese Substanz, um an ihre factisch bestehende Aehnlichkeit mit Alizarin sowie gleichzeitig an ihre Abstammung vom Naphtalin zu erinnern, mit dem glücklich gewählten Namen Naphtazarin.

Nicht allein wegen ihrer Aehnlichkeit mit Alizarin, sondern namentlich wegen der merkwürdigen Reaction, welcher sie ihre Entstehung verdankt, besitzt diese Verbindung ein allgemeineres Interesse. Erscheinungen ganz ähnlicher Art finden nämlich bei verschiedenen anderen Nitrokörpern statt, so bei dem Isobinitroanthrachinon (Fritzsche's Isobinitrophoton), dessen Untersuchung ich beim Beginn dieser Arbeit beabsichtigte. Ferner schien es mir der Mühe werth, nachzuweisen, falls der Farbstoff wirklich noch ein Naphtalinabkömmling ist, welche inneren Beziehungen der Zusammensetzung und Constitution aus den beiden ähnlichen Kohlenwasserstoffen, Anthracen und Naphtalin, Farbstoffe von so bedeutendem Parallelismus, wie der zwischen Alizarin und Naphtazarin bestehende, hervorzurufen im Stande wären.

Zur Darstellung des Naphtazarins verfährt man nach Roussin's Vorschrift. Doch ist es nöthig sich hierbei an bestimmte Mengenverhältnisse zu binden und die Reactionstemperatur genau einzuhalten. Wenn letztere auch nur um 10° überschritten wird, so tritt eine so heftige Selbsterhitzung der Masse ein, dafs die Reaction nicht mehr bewältigt werden

*) Compt. rend. **52**, 1177.
) Daselbst **52, 1180.
***) Repert. chim. appliquée **3**, 411.

kann, und unter Abdestilliren einer Menge Schwefelsäure ein halbverkohltes Product zurückbleibt. Als günstigste Bedingungen erschienen mir folgende.

In einer über freiem Feuer befindlichen Porcellanschale, welche mindestens das dreifache Volum der anzuwendenden Flüssigkeitsmenge faſst, erhitzt man ein Gemisch von 400 Grm. concentrirter mit 40 Grm. rauchender Schwefelsäure schnell auf 200°, trägt dann 40 Grm. Binitronaphtalin und, nachdem die Flamme entfernt oder sehr verkleinert worden Zinkgranalien so ein, dafs die Temperatur, welche bei jedem Zinkzusatz steigt, sich nie über 205° erhebt oder durch Abkühlung unter 195° sinkt. Man zieht häufig mittelst eines Glasstabs kleine Proben, die man mit etwas Wasser aufkocht, dann schnell filtrirt und abkühlt. Wenn die Farbe dieser Probelösungen schön roth geworden und sich gleichzeitig beim Abkühlen gallertartige rothe Flocken abscheiden, ist die Reaction beendet.

Die Menge des zugesetzten Zinks beträgt gewöhnlich im Ganzen 5 bis 10 Grm. Wenn man die reagirende Mischung zu kurze Zeit erhitzt, so setzt nachher die rothe Lösung keine Flocken ab; geschieht es zu lange oder zu heftig, so ist die Menge des in kochendem Wasser löslichen Products bedeutend vermindert. Gewöhnlich ist die Darstellung in $^1/_4$ Stunde beendet.

Die Substanz, welche bei dieser Reaction aus dem Binitronaphtalin entsteht, ist durchaus kein reines Naphtazarin; die gröfste Menge macht vielmehr eine schwarze schwerlösliche farbstoffartige Substanz aus. Zur Gewinnung des Naphtazarins habe ich entweder nach Roussin's Vorschrift die schwefelsaure Lösung mit ihrem 10fachen Wasser verdünnt kochend filtrirt, oder mit dem 3 bis 4fachen verdünnt und in der Kälte filtrirt. Im ersteren Falle scheidet sich der Farbstoff in dem erkaltenden Filtrat ab, im letzteren erhält man

ein sehr dunkelroth gefärbtes Filtrat, welches das Naphtazarin gelöst enthält und es erst nach weiterem Verdünnen und Aufkochen fallen läfst. Der Farbstoff bildet eine an den Wandungen haftende Gallerte, die aus fadenförmigen gelbrothen Nadeln besteht.

Dieselben wurden aus Alkohol umkrystallisirt und dadurch hübsche braune Nadeln mit grünlichem Flächenglanz erhalten.

Von einem geringen Stickstoffgehalt, den sie meist zeigten, konnten sie durch Sublimation befreit werden.

Die Sublimation wird in einem grofsen Porcellantiegel vorgenommen und verläuft bei niedrigerer Temperatur als die des Alizarins. Bei möglichst geringer Hitze erhält man kleine rothbraune Nadeln, bei stärkerer aber gröfsere federbartartig gruppirte von lebhaft grünem Metallglanz, kleinen Hahnenfedern ganz ähnlich. Diese verschiedenen Formen lassen sich in einander überführen; dagegen zieht sich gleichzeitig eine geschmolzene rothe Masse an den Wandungen des Tiegels empor, welche nicht in Krystalle verwandelt werden kann und deren man sich am besten durch erneute Sublimation der Krystalle entledigt. Sublimirtes Naphtazarin löst sich wenig in Aether und in kochendem Wasser, reichlich mit rother Farbe in Alkohol, woraus es in grünbraun glänzenden Nadeln krystallisirt. Alkalien lösen es prachtvoll kornblumenblau, Säure fällt es daraus in rothen Flocken. Die Baryt-, Kalk- und Bleiniederschläge sind blau, Thonerde giebt einen carmoisinrothen, Eisenoxyd einen blaugrauen Lack. Die auf gebeiztem Kattun hervorgerufenen Färbungen werden durch kochende Seifenbäder fast vollständig zerstört. Concentrirte Schwefelsäure löst Naphtazarin mit Fuchsinfarbe, Wasser fällt rothe Flocken aus dieser Lösung.

Die aus dieser Aufzählung der Eigenschaften folgenden Unterschiede vom Alizarin sind schon zum Theil von Jacquemain richtig angegeben worden.

Zur Analyse wurde nur sublimirte Substanz verwendet.

I. 0,2244 Grm. Substanz gaben 0,5138 CO_2 und 0,0702 H_2O.

II. 0,1630 Grm. Substanz gaben 0,3746 CO_2 und 0,0506 H_2O.

III. 0,2147 Grm. Substanz gaben 0,4944 CO_2 und 0,0657 H_2O.

	Gefunden			Gefunden Roussin		Berechnet $C_{10}H_8O_4$
	I.	II.	III.			
C	62,43	62,70	62,79	63,26	63,51	63,16
H	3,47	3,87	3,39	3,1	2,3	3,16.

Substanz von Analyse I., welche auch einen niedrigeren C-Gehalt zeigt, wurde noch stickstoffhaltig gefunden, die damit angestellte volumetrische Analyse ergab $^1/_2$ pC. N.

Während meine Analysen im Kohlenstoffgehalt mit denen Roussin's annähernd übereinstimmen, findet eine bedeutende Differenz im Wasserstoffgehalt statt. Die Ursache davon konnte ich nicht auffinden. Wenn Roussin's Substanz, von der nicht angegeben, ob sie sublimirt war oder nicht, noch das höher oxydirte (nicht sublimirbare) Nebenproduct enthalten hätte, so müfsten auch die Zahlen für den Kohlenstoff demgemäfs herabgedrückt sein. Roussin's Zahlen stimmen auf die Formel $C_{10}H_4O_4$, welche C = 63,83 und H = 2,12 erfordert.

Diese Formel könnte einem Dichinon des Naphtalins angehören, das keine Hydroxyle enthält. Sie wird schon dadurch widerlegt, dafs das Naphtazarin wie die hydroxylhaltigen Farbstoffe die auf Kattun aufgedruckten Beizen anfärbt, also mit Thonerde und Eisenoxyd Salze bildet, und wie wir oben gesehen Bleisalze und alkalische Erden fällt.

Indefs ist es mir nicht gelungen, in genügender Weise die *Anzahl* der im Naphtazarin enthaltenen Hydroxyle zu bestimmen. Von den Lacken erschien der Barytlack, welcher durch Chlorbaryum aus Naphtazarinammon gefällt wird, zur Analyse am geeignetsten. Derselbe ist von schön blauer Farbe und in Wasser fast unlöslich. Allein er läfst sich äufserst schwer filtriren, da er sofort die Poren des Filters

verstopft. Beim Auswaschen beginnen die Waschwasser allmälig sich zu färben. Sobald das Filtrat nur noch Spuren von Baryt zeigte, wurde bei 120° getrocknet.

Analysen von bei zwei verschiedenen Darstellungen erhaltener Substanz ergaben einmal 48,1 pC., das anderemal 51,0 pC. Ba. Da $C_{10}H_4O_2.O_2Ba$ 42,1 pC. Ba erfordert, so hatte sich jedenfalls ein basisches Salz gebildet, dessen Formel vielleicht $2(C_{10}H_4O_2.O_2Ba) + BaH_2O_2$ ist, welche 50,0 pC. Ba verlangen würde.

Um eine sichere Constitutionsformel für das Naphtazarin aufzustellen, mufste der ihm zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff untersucht werden, weil gemäfs der geringen Ausbeute an Naphtazarin und der Heftigkeit der Reaction bei seinem Entstehen eine Veränderung des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs nicht unmöglich schien. Beim Ueberleiten der Dämpfe des Farbstoffs über glühenden Zinkstaub verdichtete sich im vorderen Theil des Rohrs ein allmälig erstarrender Kohlenwasserstoff, welcher beim Umsublimiren in Blättchen erhalten wurde, den Schmelzpunkt 77 bis 78° zeigte und dessen Pikrinsäureverbindung in gelben Nadeln anschofs, so dafs kein Zweifel über die Identität desselben mit Naphtalin blieb.

Die oben der Berechnung zu Grunde gelegte, vom Naphtalin abgeleitete Formel ist daher die Constitutionsformel des Naphtazarins. Dafs dasselbe ein Chinon ist, zeigen zur Genüge die Farbstoffeigenschaften der Verbindung, so wie die Fähigkeit ihrer alkalischen Lösung, durch Natriumamalgam zuerst zu einer hellrothen, dann farblosen Flüssigkeit reducirt zu werden, welche an der Luft wieder momentan die prachtvoll kornblumenblaue Färbung des Naphtazarinnatrons annimmt. Die beiden anderen Sauerstoffatome müssen wegen der Metallverbindungen als Hydroxylen zugehörig betrachtet werden. Die rationelle Formel ist daher:

$$C_{10}H_4\overset{''}{O_2}_{(OH)_2}.$$

Das Naphtazarin ist also ein Bioxynaphtochinon; es steht zum Alizarin, mit welchem es verwechselt wurde, in naher Constitutionsbeziehung, und kann, wie aus nachstehender Zusammenstellung der Formeln hervorgeht, als das Alizarin der Naphtalinreihe bezeichnet werden:

$C_{10}H_4\overset{''}{O}_2(OH)_2$	$C_{14}H_6\overset{''}{O}_2(OH)_2$
Bioxynaphto-chinon	Bioxyanthra-chinon (Alizarin)

Danach mufste man einen nahen Zusammenhang des Naphtazarins mit der Chloroxynaphtalinsäure $C_{10}H_4\begin{cases}\overset{''}{O}_2\\OH\\Cl\end{cases}$ vermuthen. Ich hoffte deshalb durch Verschmelzen mit Kali die letztere in ersteres überzuführen, der Versuch zeigte aber, dafs man auf diesem Wege kein Naphtazarin erhält.

Um einen Einblick in die Stellung der Hydroxyle zu erlangen, habe ich das Naphtazarin mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. oxydirt. Es verwandelt sich dabei ganz in eine gelbe Krystallmasse, aus der Oxalsäure in grofsen Krystallen anschiefst. Daneben bildet sich eine kleine Menge einer gelben Nitroverbindung; Phtalsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Hiernach scheinen die Hydroxyle dem einen, die Chinonsauerstoffe dem andern Benzolring des Naphtalins anzugehören, da man, im Falle dafs beide an demselben Benzolring befindlich wären, die Bildung von Phtalsäure erwarten sollte.

Es ist schon angeführt worden, dafs die Ausbeute an sublimirbarem Naphtazarin stets sehr mangelhaft ist. Um 10 Grm. des sublimirten Products zu erhalten, habe ich ungefähr 1 Pfund Binitronaphtalin verarbeiten müssen. Die Ausbeute schwankt mit der Art des verwendeten Binitronaphtalins; das hochschmelzende liefert stets am meisten; denn obwohl das niedrig schmelzende ebenfalls sehr schön gefärbte Lösungen giebt, so erhält man aus diesen doch fast gar kein Sublimat. Ich war damit beschäftigt, die verschiedenen Binitronaphtaline

getrennt in dieser Richtung zu untersuchen, was übrigens sehr zeitraubend ist, da, wie es scheint, mehr Isomere dieser Verbindung als bisher bekannt sind, vorkommen, als d'Aguiar und Bayer *) dahingehende Versuche veröffentlichten, welche sie in Folge meiner vorläufigen Notiz **) über diesen Gegenstand unternommen hatten. Da sich diese Herren schon im Besitz mehrerer isomerer Binitronaphtaline in reinem Zustand befanden, so habe ich geglaubt, ihnen diesen Theil der Untersuchung überlassen zu sollen. Ich halte es übrigens für das Wahrscheinlichste, dafs ein Binitronaphtalin 1 : 2 den Farbstoff liefert, indem ich annehme, dafs es die Nitrogruppen sind, welche in die Chinongruppe übergehen.

Die Hauptmenge der bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Zink auf Binitronaphtalin erhaltenen Substanz ist eine schwarze, in kochendem Wasser unlösliche flockige Masse. Sie löst sich noch zum Theil in alkalischen Flüssigkeiten mit schmutzig-violetter Farbe auf. Da der hieraus mit Säuren gefällte Körper in keiner Weise zum Krystallisiren zu bringen war, so habe ich eine weitere Untersuchung desselben unterlassen. Eine beiläufige Analyse zeigte nur, dafs er bedeutend sauerstoffreicher als Naphtazarin ist, ähnlich wie man es auch an den Nebenproducten des Ruficoccin's und anderer Rufigallussäuren, die beim Erhitzen aromatischer Oxysäuren mit concentrirter Schwefelsäure entstehen, beobachtet; d'Aguiar und Bayer, welche die Substanz analysirten, halten sie für ein Trioxynaphtochinon.

Die Entstehung des Naphtazarins nach Roussin's Verfahren scheint mir am Einfachsten in folgender Weise erklärt werden zu können.

Das beim Eintragen in die heifse Schwefelsäure Wasserstoff und schweflige Säure entwickelnde Zink reducirt die Nitrogruppen. Diese Reduction geht nicht in allen Theilen

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 251 u. 438.
) Daselbst **3, 905.

des Gemisches gleich weit. Bis zur Amidgruppe scheint sie nicht zu gehen; hiergegen spricht nämlich der Umstand, dafs Isobinitroanthrachinon, welches sich gegen Schwefelsäure ähnlich farbstoffbildend wie Binitronaphtalin verhält, zu Biamidoanthrachinon reducirt und mit Schwefelsäure erhitzt keinen Farbstoff mehr giebt. Dafs sich theilweise Imidgruppen bilden, deutet die in der Reactionsmasse leicht nachweisbare Anwesenheit von Ammoniaksalz an; dafs auch Azogruppen entstehen, geht aus dem Auftreten von Stickstoff in den entweichenden Gasen hervor, dessen Menge d'Aguiar und Bayer zu 8 pC. des im angewendeten Binitronaphtalin enthaltenen bestimmten. Endlich mufs man wegen des geringen Zinkverbrauchs annehmen, dafs ein Theil nur bis zur Nitrosogruppe reducirt wird, welche leichter ausstofsbar als die Nitrogruppe sein mufs. Nach Persoz *) läfst sich die Umwandlung des Binitronaphtalins sogar ohne Anwendung reducirender Mittel beim gesteigerten Erhitzen der Schwefelsäure (auf 300°) ausführen; doch ist hierbei eine Reduction durch schweflige Säure, welche sich aus der Oxydation eines Theils der Substanz entwickeln könnte, nicht ausgeschlossen.

Die Ersetzung der reducirten Stickstoffgruppen durch die Chinonsauerstoffe vollzieht sich, vorausgesetzt, dafs die Stellung der Nitrogruppen der Chinonstellung entspricht, in derselben Weise, in welcher das Biimidonaphtol **) in Oximidonaphtol und Oxynaphtochinon übergeht ***). Gleichzeitig giebt die Schwefelsäure einen Theil ihres Sauerstoffs ab und damit zur Bildung von Bioxynaphtochinon nach folgender Gleichung Veranlassung:

$$C_{10}H_6 \cdot \overset{''}{O}_2 + 2\,SO_3 = C_{10}H_4\overset{''}{O}_2{}_{(OH)_2} + 2\,SO_2.$$

Berlin, Laboratorium der Gewerbeacademie, März 1872.

*) Compt. rend. **52**, 1178.

) Diese Annalen **124, 375.

***) Daselbst **154**, 303.

Ueber eine aromatische Glycolsäure;

von *W. Dittmar* und *Aug. Kekulé*.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingelaufen den 14. März 1872).

Dafs es in der aromatischen Gruppe Substanzen geben müsse, die den Glycolen und den Säuren der Milchsäurereihe analog sind, wird von der Theorie als nahe liegende Analogie angedeutet, und es kann sogar auffallen, dafs derartige Körper noch so wenig untersucht und erst in neuerer Zeit dargestellt worden sind.

Versuche, aus dem Xylol des Steinkohlentheeröls das Chlorid eines zweiwerthigen Alkohols zu bereiten, sind schon 1865 in dem Laboratorium des einen von uns von Körner angestellt, aber nicht zu Ende geführt worden *). Dieses Chlorid wurde dann 1867 von Lauth und Grimaux beschrieben, und der letztere zeigte später **), dafs aus ihm ein aromatisches Glycol erhalten werden kann. Inzwischen waren im hiesigen Laboratorium Versuche in ähnlicher Richtung angestellt worden, und der eine von uns konnte schon vor mehr als zwei Jahren der Naturforscherversammlung in Innsbruck mittheilen ***), dafs es Herrn Czumpelik gelungen sei, aus der Cuminsäure eine der Milchsäure analoge einbasisch-zweiwerthige Säure darzustellen, die seitdem etwas näher beschrieben worden ist †). Gleichzeitig hatten wir es

*) Kekulé, Lehrbuch **2**, 563.

**) Zeitschrift für Chemie, 1870, 394.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 613.

†) Daselbst **3**, 476.

unternommen, das erste Glied dieser Säurereihe, die Oxymethylphenylameisensäure, darzustellen :

$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\CO_2H\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\CO_2H\end{cases}$.
Methylphenylameisensäure (Toluylsäure)	Chlormethylphenylameisensäure	Oxymethylphenylameisensäure.

Unsere Versuche haben durch die Schwierigkeit der Beschaffung des Untersuchungsmaterials etwas längere Zeit in Anspruch genommen und die Veröffentlichung der Resultate ist durch mancherlei Umstände noch weiter verzögert worden.

Als Ausgangspunkt für die Darstellung der aromatischen Glycolsäure mufste Toluylsäure verwendet werden. Da es nun drei Modificationen der Toluylsäure giebt, und da das am leichtesten zugängliche Material zur Darstellung dieser Säuren, das Xylol des Steinkohlentheers, ein Gemenge zweier Xylole ist, so dafs es bei der Oxydation zwei verschiedene Toluylsäuren liefert, für deren Trennung bis jetzt keine sichere Methode bekannt ist; so haben wir es vorgezogen, die Toluylsäure aus Cymol darzustellen. Das Cymol selbst wurde nach der von Pott *) aufgefundenen Methode, durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Campher dargestellt. Wir haben uns zunächst davon überzeugt, dafs das Campher-cymol bei gemäfsigter Oxydation nur eine Modification der Toluylsäure und bei stärkerer Oxydation nur Terephtalsäure liefert, und weiter davon, dafs die von uns verarbeitete Toluylsäure bei weiterer Oxydation nur Terephtalsäure erzeugt. Die von uns dargestellte aromatische Glycolsäure entspricht also der Terephtalsäure und wird auch durch weitere Oxydation in Terephtalsäure übergeführt.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 121.

Ueber die Darstellung des Cymols und der Toluylsäure haben wir nur wenig zu sagen. Wir haben im Ganzen 6 Kilogrm. oder genauer 5820 Grm. Campher verarbeitet und daraus 4738 Grm. rohes Destillationsproduct erhalten. Das Rohproduct wurde zunächst, zur Entfernung der in reichlicher Menge gebildeten phenolartigen Körper, wiederholt mit Natronlauge geschüttelt, das Oel dann fractionirt, der zwischen 150 bis 200° siedende Antheil längere Zeit mit Natrium gekocht und wiederholt rectificirt. Schliefslich wurden die zwischen 170 und 180° überdestillirenden Producte nochmals mit Natrium gekocht und fractionirt. So wurden über 1100 Grm. reinen, bei 172 bis 176° siedenden Cymols gewonnen. Der Siedepunkt des völlig reinen Cymols scheint bei 174 bis 175° zu liegen. Neben dem Cymol werden bei der Behandlung des Camphers mit Schwefelphosphor, so wie diefs Fittig, Köbrich und Tilke bei Einwirkung von Chlorzink beobachtet haben, noch andere Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe gebildet. Benzol und Toluol entstehen in verhältnifsmäfsig geringer Menge, konnten aber mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die höher siedenden Kohlenwasserstoffe und auch die in Alkalien löslichen phenolartigen Körper sollen gelegentlich eingehender untersucht werden.

Zur Darstellung der Toluylsäure wurde das Cymol in Quantitäten von je 60 Grm. mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure von 1,38 auf 4 Vol. Wasser) einen oder mehrere Tage am Rückflufskühler gekocht. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Säure wurde zunächst, zur Entfernung des nicht oxydirten Kohlenwasserstoffs, in Natronlauge gelöst und wieder ausgefällt, dann durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure von einer geringen Menge von Nitrosäure befreit. Die so gereinigte Säure enthielt noch be-

trächtliche Mengen von Terephtalsäure *). Die Trennung dieser beiden Säuren bietet keine besonderen Schwierigkeiten; wir halten es indessen für geeignet, die in dieser Hinsicht gemachten Erfahrungen hier mitzutheilen. Bei kleineren Mengen kann die Toluylsäure durch Kochen mit Wasser ausgezogen werden; da sie jedoch in siedendem Wasser nur sehr wenig löslich ist, so ist diese Methode bei gröfseren Quantitäten kaum ausführbar. Die Destillation der trockenen Säuren ist, selbst wenn im luftverdünnten Raum destillirt wird, mit grofsen Verlusten verbunden. Destillation mit Wasserdampf führt nur schlecht zum Ziel, weil die Toluylsäure, sobald einigermafsen beträchtliche Mengen von Terephtalsäure zugegen sind, nur sehr langsam abdestillirt. Sehr leicht gelingt die Trennung durch Darstellung der Kalksalze, da der toluylsaure Kalk in Wasser ziemlich löslich, der terephtalsaure Kalk dagegen, besonders bei Anwesenheit eines geringen Kalküberschusses, fast unlöslich ist. Noch zweckmäfsiger ist die folgende Methode. Man behandelt das Säure-

*) Das Auftreten von Terephtalsäure bei der Oxydation des Cymols und auch des Xylols mit Salpetersäure ist seither wenn nicht übersehen, so doch nicht hinlänglich berücksichtigt worden; wahrscheinlich weil die meisten Beobachter die einbasischen Säuren, deren Darstellung sie beabsichtigten, mit Wasserdampf abzudestilliren pflegten. So hat sich bei Manchen die Meinung festgesetzt, durch Salpetersäure würden nur die Monocarbonsäuren, durch chromsaures Kali und Schwefelsäure dagegen nur die Dicarbonsäuren gebildet. Diese Ansicht ist nach beiden Richtungen hin irrig. Versuche im hiesigen Laboratorium haben wiederholt gezeigt, dafs durch Salpetersäure aus Cymol, neben der gewöhnlichen Toluylsäure auch Terephtalsäure, und aus Theerxylol, neben Toluylsäure und Isotoluylsäure auch Terephtalsäure und Isophtalsäure gebildet werden. Andererseits ist hier wiederholt beobachtet worden, dafs das Xylol des Steinkohlentheers bei Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, neben Terephtalsäure und Isophtalsäure, auch Toluylsäure und Isotoluylsäure liefert.

gemisch mit Aether, wodurch fast nur Toluylsäure in Lösung geht, während die Terephtalsäure zurückbleibt. Man destillirt dann die Toluylsäure mit Wasserdampf über, um geringe Mengen von Terephtalsäure zu entfernen, die in die ätherische Lösung mit übergegangen waren. Jetzt, wo nur wenig Terephtalsäure zugegen ist, geht die Toluylsäure mit den Wasserdämpfen ziemlich rasch über. Verschiedene Präparate von Toluylsäure, die wir unter den Händen hatten, schmolzen zwischen 177 und 179°. Der Schmelzpunkt der am sorgfältigsten gereinigten Säure wurde bei 178° gefunden.

Gelegentlich dieser Darstellung von Toluylsäure haben wir uns von Neuem davon überzeugt, dafs bei der Oxydation des Cymols durch Salpetersäure reichliche Mengen von Essigsäure entstehen. Dadurch gewinnt, wie wir glauben, die Ansicht beträchtlich an Wahrscheinlichkeit, welche das Cymol als Propylmethylbenzol ansieht. Die Bildung der Essigsäure erklärt sich nämlich leicht, wenn man in dem Cymol normales Propyl annimmt; sie ist kaum zu deuten, wenn statt dessen Isopropyl angenommen werden soll.

Zur Umwandlung der Toluylsäure in Oxymethylphenylameisensäure mufste zunächst in das Methyl der Toluylsäure Chlor oder Brom eingeführt und das Haloïd dann durch den Wasserrest ersetzt werden. Nachdem verschiedene Versuche zur Darstellung der Chlormethylphenylameisensäure unbefriedigende Resultate geliefert hatten, versuchten wir die Darstellung der entsprechenden Bromverbindung. Einige Vorversuche lehrten, dafs am Zweckmäfsigsten in folgender Weise verfahren wird. Man erhitzt die Toluylsäure in einem langhalsigen Kolben auf 160 bis 170° und saugt vermittelst eines Wasseraspirators etwas mehr als die theoretische Menge von Brom in Dampfform langsam durch den Apparat. Die Reinigung der bromhaltigen Säure scheint Schwierigkeiten darzubieten und wir haben daher vorläufig darauf Verzicht ge-

leistet diese Substanz näher zu untersuchen. Das Verhalten des Rohproductes zeigt, dafs die Brommethylphenylameisensäure von kaltem Wasser nicht oder doch nur sehr langsam zersetzt wird, während sie beim Kochen mit Wasser und noch leichter beim Kochen mit Alkalien oder mit Barytwasser ihr Brom als Bromwasserstoff eliminirt.

Zur Darstellung der Oxysäure haben wir die bromhaltige Säure mit Barytwasser gekocht. Da die Oxysäure in Wasser sehr löslich ist, so würde man durch einfaches Ausfällen und Sammeln des Niederschlags beträchtlichen Verlust erleiden. Man entzieht daher besser der mit Salzsäure übersättigten Flüssigkeit, oder wenigstens dem Filtrat, die Säure durch Aether. Zur weiteren Reinigung krystallisirt man dann wiederholt aus Wasser um, und da die Oxysäure, wie schon erwähnt, in Wasser verhältnifsmäfsig löslich ist, so verwirft man mehrmals die zuerst ausfallenden Krystalle.

Die Oxymethylphenylameisensäure bildet kleine Blättchen oder platte Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt nur wenig höher als der der Toluylsäure. Sie sublimirt in federartig gruppirten Nadeln.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden :

1. 0,2213 Grm. gaben 0,5190 Kohlensäure und 0,1020 Wasser.
2. 0,1463 Grm. gaben 0,3395 Kohlensäure und 0,0700 Wasser.
3. 0,2464 Grm. gaben 0,5778 Kohlensäure und 0,1160 Wasser.
4. 0,2345 Grm. gaben 0,5450 Kohlensäure und 0,1122 Wasser.

Daraus berechnet sich :

	Theorie		Versuch			
			1.	2.	3.	4.
C_8	96	63,15	63,96	63,29	63,95	63,38
H_8	8	5,26	5,12	5,32	5,23	5,31
O_2	48	31,59	—	—	—	—
	152.					

Die zu den Analysen 1 und 3 verwendete Säure war nur zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Die Analysen

2 und 4 sind mit Präparaten ausgeführt, die durch mehrfach wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig Wasser vollständiger gereinigt waren.

In einem durch Fällung dargestellten Silbersalz wurde gefunden :

1. 0,1095 Grm. gaben 0,1477 Kohlensäure, 0,0270 Wasser und 0,0459 Silber.
2. 0,1583 Grm. gaben 0,2130 Kohlensäure, 0,0383 Wasser und 0,0662 Silber.
3. 0,1037 Grm. gaben 0,0433 Silber.

	Theorie		Versuch		
			1.	2.	3.
C_8	96	37,06	36,80	36,69	—
H_7	7	2,70	2,74	2,69	—
Ag	108	41,70	41,92	41,82	41,75
O_3	48	18,54	—	—	—
	259	100,00.			

Andere Salze haben wir bis jetzt nicht dargestellt. Auch das aus der bromhaltigen Säure bei Einwirkung von Alkoholnatrium entstehende Product und der durch Ammoniak gebildete Körper, der wahrscheinlich dem Glycocoll entspricht, sind noch nicht näher untersucht worden.

Ueber eine neue Methode der Chlorbereitung; von *H. Deacon* *).

Diese neue Methode der Chlorbereitung beruht darauf, dafs Salzsäuregas und Sauerstoff sich bei Gegenwart gewisser Metallsalze schon in verhältnifsmäfsig niederer Temperatur in Wasser und Chlor umsetzen. Die Wechselzersetzung der beiden Gase ist eine so vollständige, dafs man, je nach dem

*) Auszug aus einem vom Verfasser mitgetheilten, vor der British Association 15. September 1870 zu Liverpool gehaltenen Vortrag, Chemical News 30. September 1870.

Mengenverhältnifs von Salzsäure und Sauerstoff, entweder aus salzsaurem Gas durch Sauerstoff resp. atmosphärische Luft alles Chlor in Freiheit setzen, oder atmosphärischer Luft durch Salzsäure allen Sauerstoff entziehen kann.

In sehr ausgesprochenem Mafs kommt die Fähigkeit diese Zersetzung einzuleiten den Kupfersalzen zu, namentlich erweist sich der Kupfervitriol dazu besonders geeignet, so dafs ihn Verfasser vorzugsweise in Anwendung bringt. Auch die Bleisalze mit Ausnahme des schwefelsauren Blei's und die Manganverbindungen zeigen sich wirksam; doch erfordern die Bleisalze eine höhere Temperatur als die Kupfersalze, eine noch höhere die Mangansalze, so dafs es zweifelhaft erscheint, ob die letzteren eine vollständige Zersetzung der Salzsäure durch Sauerstoff herbeizuführen vermögen, da wahrscheinlich bei der hohen Temperatur Chlor und Wasser sich wieder rückwärts zu Salzsäure und Sauerstoff umzusetzen beginnen.

Man verfährt in folgender Art: Stückchen von gewöhnlichem Backstein werden mit einer gesättigten Lösung von Kupfervitriol getränkt und getrocknet. Die so hergerichteten Backsteinkörner werden in einer Röhre erhitzt, während man eine Mischung von salzsaurem Gas und Sauerstoff (Luft) darüber leitet. Die Reaction beginnt schon bei etwa 200°, am Günstigsten ist eine Temperatur von 370 bis 400°; bei etwa 430° tritt Verflüchtigung von Kupferchlorid ein.

Werden die angegebenen Temperaturgrenzen eingehalten, so findet man das schwefelsaure Kupfer nach der Reaction in unverändertem Zustand wieder. Die Reaction ist also eine der sogenannten Contactwirkungen und die geringste Menge von Kupfervitriol vermag in dieser Weise eine unendliche Menge von Salzsäure in Chlor und Wasser zu zersetzen. Bei dem ersten längere Zeit fortgesetzten Versuch war das erhaltene Chlor mehr als das dreihundertfache Aequivalent des angewendeten Kupfers und das Kupfersalz war am Ende des Versuchs noch eben so wirksam wie am Anfang.

Die Wirksamkeit der Backsteinkörner läfst sich durch vermehrte Beladung mit Kupfersalz nicht über eine gewisse Grenze hinaus steigern. Diefs ergab sich aus vergleichenden Versuchen, bei welchen man unter sonst gleichen Bedingungen nacheinander die Backsteinkörner, ohne Kupfersalz und ein oder mehrmals mit einem bestimmten Volum gesättigter Kupfervitriollösung eingedampft und getrocknet, zuletzt reinen getrockneten Kupfervitriol von gleichem Korn wie der gekörnte Backstein zur Anwendung brachte.

Mit den Backsteinkörnern ohne Kupfersalz wurden nur 3 pC. der Salzsäure an Chlor erhalten, während sich, wenn sie mit dem Kupfersalz imprägnirt waren, wie schon erwähnt, die ganze Menge des Chlors aus der Salzsäure abscheiden liefs.

Die Versuche haben weiter gezeigt, dafs eine gegebene Oberfläche von Kupfersalz bei gleicher Temperatur in der gleichen Zeit immer die nämliche Menge von Chlor liefert, genügende Zufuhr von Salzsäure und Sauerstoff natürlich vorausgesetzt. Dieser Satz hat sich innerhalb sehr weiter Grenzen als richtig erwiesen. Die Procente zersetzter Salzsäure können dabei sehr beträchtlich schwanken, denn diese sind abhängig von der Geschwindigkeit des Gasstroms und der Zusammensetzung der Gasmischung. Man kann die Geschwindigkeit des Gasstroms so weit vermindern, dafs sich der ganze Chlorgehalt der Salzsäure als freies Chlor entwickelt, oder sie so vermehren, dafs das entweichende Chlor nur wenige Procente der durchströmenden Salzsäure beträgt; aber das Gesammtgewicht des Chlors, welches der gleiche Apparat bei gleicher Temperatur in der gleichen Zeit entwickelt, bleibt constant.

Wasserdampf, Stickgas, Kohlensäure, Schwefelsäuredampf sind ohne Einflufs auf den Verlauf der Reaction; für den Stickstoff ergiebt sich diefs schon daraus, dafs bei den Versuchen als Sauerstoffquelle fast ausnahmslos atmosphärische Luft angewendet wurde, und Wasser ist ja eines der Producte der Reaction.

Bei den Versuchen im Kleinen wurden gewöhnliche Verbrennungsröhren angewendet, welche, um gleichmäfsige Erwärmung zu erzielen, in einer Rinne von Eisenblech zwischen Eisenbohrspähnen lagen und durch eine Reihe Bunsen'scher Brenner erhitzt wurden. Die Backsteinstückchen hatten die Gröfse von kleinen Pfeffer- oder grofsen Senfkörnern. Ein gleichmäfsiger Strom von Salzsäure läfst sich leicht erzeugen durch einen Apparat nach Art der Wasserstoffzündmaschine mit einem Stück Salmiak und concentrirter Schwefelsäure. Der Luftstrom wurde durch die Sprengel'sche Wasserluftpumpe geliefert. Annähernd läfst sich die Zusammensetzung der Gasmischung reguliren, indem man die beiden Gase durch gleich weite und gleich tief eintauchende Röhren in eine Waschflasche mit wässeriger Salzsäure einströmen läfst und die aus jedem Rohr austretenden Gasblasen zählt. Für genauere Versuche wurden Glasgasometer angewendet, welche über mit salzsaurem Gas gesättigtem Vitriolöl Gasmischungen von bestimmter Zusammensetzung enthielten. Die Temperaturen wurden bei den Versuchen in kleinem Mafsstab nach dem Schmelzen eingelegter Proben von Metallen oder Legirungen geschätzt.

Bei Anwendung eines Verbrennungsrohrs von nicht ganz zwei Fufs Länge und ein halb Zoll Weite ist die Reaction so vollständig, dafs das entweichende Gas schon in einer Zweiunzenflasche von weifsem Glas sehr deutlich die charakteristische Farbe des Chlors zeigt, und bei gehöriger Sorgfalt läfst sich leicht eine Menge von Chlor erhalten, welche der angewendeten Kupfermenge vielhundertfach äquivalent ist. Nach Beendigung des Versuchs findet man das schwefelsaure Kupfer unverändert, frei von Kupferchlorid und zu beliebig langer Fortsetzung des Processes tauglich. Doch beobachtet man in dem Augenblick, in welchem die aus der Röhre austretenden und durch Wasser gewaschenen Gase bei der Prü-

fung mittelst Jodkaliumstärkepapier die ersten Spuren von Chlor erkennen lassen, eine Farbenveränderung des erhitzten Kupfersalzes; es nimmt eine Farbe an ähnlich der des erhitzten Kupferchlorids, welche es während der ganzen Dauer des Versuches behält und erst beim Kaltwerden wieder verliert. Die bekannte Fähigkeit des schwefelsauren Kupferoxyds, in der Wärme salzsaures Gas zu absorbiren, scheint daher mit diesem Zersetzungsprocefs in naher Beziehung zu stehen.

Die Reaction ist an sich eine Wärmequelle, einmal wegen der damit verbundenen Volumverminderung der Gase — 4 Vol. Chlorwasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff geben 2 Vol. Wasserdampf und 2 Vol. Chlor, oder, da die Luft als Sauerstoffquelle benutzt wird, 9 Vol. werden reducirt auf 8 Vol. —; sodann ergiebt sich eine beträchtliche Wärmemenge aus der Differenz der Verbindungswärmen von Wasserstoff zu Sauerstoff und von Wasserstoff zu Chlor, nach den Zahlen von Favre und Silbermann beträgt diese Diefferenz 34462 — 23783 = 10679 Wärmeeinheiten. Diese Wärmeentwickelung ist für die Ausführung des Processes im Grofsen von nicht unerheblicher Bedeutung.

Als weitere dem grofsen Betrieb günstige Momente hebt der Verfasser hervor :

Das salzsaure Gas, wie es aus den Sulfatöfen entwickelt wird, enthält regelmäfsig schon hinlänglich Luft um allen Wasserstoff der Salzsäure zu oxydiren. Man hat daher nicht nöthig die Zusammensetzung der Gase fortwährend zu controliren.

Die Herstellung der Apparate endlich wird dadurch wesentlich erleichtert, dafs das Eisen, wie Verfasser gefunden, bei den hier in Anwendung kommenden Temperaturen von Chlorgas nicht angegriffen wird. Gewöhnliche Gasröhren, welche monatelang der Wirkung des erhitzten Chlorgases ausgesetzt waren, zeigten sich nicht erheblich angefressen.

Selbstverständlich setzt jedoch die Uebertragung dieses Processes aus dem Laboratorium in den Fabrikbetrieb die

Ueberwindung zahlreicher Schwierigkeiten voraus; als solche hebt der Verfasser besonders hervor: das ungeheuere Volum der Gase — bei einer täglichen Production von 40 Tonnen Sulfat hat man mit einem Gasvolum von etwa 1100000 Cubikfufs per Tag zu arbeiten, — ferner die Messung der Geschwindigkeit und der Temperatur des Gasstroms, das Einhalten der für den Fortgang der Operation günstigsten ziemlich engen Temperaturgrenzen, das um so schwieriger zu erreichen, als sich die Nothwendigkeit ergeben hat, die Gasmischung schon vor ihrem Zusammentreffen mit dem erhitzten Kupfersalz auf diese Temperatur zu bringen. Vielfache Störung verursachte endlich die Verunreinigung des aus den eisernen Sulfatpfannen entwickelten salzsauren Gases mit Eisenchlorid, welches mit dem Gasstrom fortgeführt sich in den Kanälen und auf dem Kupfersalz absetzt. Doch scheint es der Ausdauer des Entdeckers gelungen zu sein, alle diese Schwierigkeiten glücklich zu überwinden, so dafs die Deacon'sche Methode der Chlorbereitung wohl zu einer höchst bedeutenden Rolle in der chemischen Industrie gelangen dürfte *).

---

*) Einige Versuche, die ich in der von Deacon vorgeschriebenen Art anstellte, gaben folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
Entwickeltes Chlor	1,819	1,893	2,802	4,371 Grm.
Unzersetzte Salzsäure	0,760	1,569	2,199	1,840
Von 100 Salzsäure wurden zersetzt	71,0	55,3	56,0	70,4

Temperaturbestimmungen wurden nicht gemacht. Die Röhre war mit einem dünnen Kupferblech mehrfach umwickelt und wurde im Hofmann'schen Gasofen so weit erhitzt, dafs die Thoncylinder, da wo sie aneinanderstofsen, eben anfingen dunkelroth zu werden. Die austretenden Gase wurden durch Wasser gewaschen und sodann durch eine Röhre mit gelöschtem Kalk geleitet, welcher das Chlor trotz der bedeutenden Verdünnung mit Stickgas vollständig absorbirte. Der Chlorgehalt des so erhaltenen Bleichkalks wurde mit arseniger Säure und Jodlösung, die Säure in dem Waschwasser alkalimetrisch bestimmt. *V.*

Ueber einige Wolframverbindungen;

von *H. E. Roscoe.*

(Eingelaufen den 14. März 1872.)

Schon seit längerer Zeit ist behauptet worden, dafs die bisher gebräuchlichen Formeln für die Verbindungen des Wolframs, sowie das Atomgewicht dieses Metalles unrichtig seien; ja es ist sogar in Frage gestellt worden, ob dasselbe überhaupt ein einfacher Körper sei.

So behauptete Persoz (Ann. chim. phys. [4] **1**, 93), dafs das Atomgewicht nicht wie bisher angenommen 184 sei, sondern 153, und das Wolfram gehöre daher zur Arsengruppe, sein höchstes Oxyd sei ein Pentoxyd, während die niederen Oxyde den niederen Arsenverbindungen entsprächen. Später gaben Persoz (père et fils) (Bull. soc. chim. **2**, 188) sogar an, dafs das rohe Wolfram mehrere Radicale enthalte, deren saure Oxyde verschiedenartig sind.

Obgleich diese Annahmen wenig Anklang unter den Chemikern fanden, da die experimentellen Beweise dafür fehlten und aufserdem die specifische Wärme des Wolframs, sowie die Existenz der wohl definirten Oxychloride dagegen sprachen, so fand sie doch eine gewisse Bestätigung in der von Debray ermittelten Dampfdichte des höchsten Chlorids (Compt. rend. **60**, 820). Debray bestimmte dieselbe in Schwefel- und Quecksilberdampf und fand sie gleich 168,5 (H = 1) (Compt. rend. **60**, 820, 1865), während die Formel WCl_6 (W = 184) die Dichte 198,5 erfordert, hingegen Persoz's Chlorid $TuCl_5$ (Tu = 153) die normale Dampfdichte 165 haben würde, eine Zahl, die mit Debray's Beobachtung genügend übereinstimmt.

Zur Entscheidung dieser Fragen schien vor allen Dingen ein gründliches Studium der Chloride und Oxychloride des Wolframs sowie der entsprechenden Brom- und Jodverbindungen geboten.

Darstellung von metallischem Wolfram.

Wolframsäure wurde zunächst durch Zersetzung von käuflichem krystallisirtem wolframsaurem Natron mittelst Salzsäure gewonnen. Die gefällte Säure wurde wiederholt durch Decantation gewaschen und das rasche Absetzen der Niederschlagsmasse durch Einleiten von Dampf und reichlichen Zusatz von Salmiak befördert. Nach vollständigem Auswaschen wurde die Säure mit Hülfe von Bunsen's Pumpe möglichst vom Wasser befreit und in Ammoniak gelöst. Das Ammoniumsalz wurde aus heifsem Wasser umkrystallisirt und durch Glühen an der Luft in Wolframtrioxyd verwandelt, ein schweres Pulver, das bei gewöhnlicher Temperatur canariengelbe Farbe hat, die beim Erhitzen in dunkelorange übergeht. Die geringste Beimischung von Natriumsalz wird durch eine grünliche Färbung des Oxyds verrathen; auch im Lichte färbt sich das Oxyd grünlich durch theilweise Reduction. Um dasselbe zu Metall zu reduciren wurde es im Platin- oder Porcellanrohr zur hellen Rothgluth erhitzt und reiner Wasserstoff darüber geleitet. Das so erhaltene Metall ist ein körniges Pulver von hellgrauer Farbe und starkem Metallglanz. Durch Oxydation nahm es 26,01 pC. zu, während das Atomgewicht 184 eine Gewichtszunahme von 26,09 pC. für die Bildung von WO_3 erfordert.

Drei Bestimmungen des specifischen Gewichts mit zwei verschiedenen Präparaten ergaben:

A. In Wasser von 12° = 19,261.
In Wasser von 18° = 19,218.
B. In Wasser von 9,5° = 18,950.

Das specifische Gewicht bezogen auf Wasser von 4° ist daher im Mittel 19,129.

Diese Zahl ist beträchtlich höher, als die von früheren Beobachtern gefundenen.

Chloride des Wolframs.

I. *Wolframhexachlorid*, WCl_6.

Bei der Darstellung dieses Körpers ist es durchaus nöthig, jede Spur von Sauerstoff oder Feuchtigkeit fern zu halten. Zu dem Zwecke mufs vollständig sauerstofffreies Metall in einem Strom von trockenem und luftfreiem Chlor verbrannt werden, um die Bildung von Oxychlorid zu vermeiden, da es unmöglich ist, dasselbe vom Chlorid zu trennen.

Das Metall verbindet sich bei mäfsigem Erhitzen mit Chlor unter Erglühen, und sobald die Einwirkung begonnen hat wird bei nur mäfsigem Erhitzen alles Chlor absorbirt. Es stellte sich als zweckmäfsig heraus, das Wolfram vor der Behandlung mit Chlor in der dazu bestimmten Verbrennungsröhre in einem Strome von trockenem Wasserstoff zu erhitzen und dieses nach dem Erkalten durch Chlor zu verdrängen. Trotzdem bilden sich manchmal bei Anfang der Reaction Spuren von Oxychlorid als loses Aggregat nadelförmiger rother Krystalle. Diese aber lassen sich leicht bis zum Ende der Verbrennungsröhre treiben. Das reine Chlorid bildet ein schwarzviolettes krystallinisches Sublimat, das bei der Destillation gröfserer Mengen sich zuerst in dunkelrothen Tropfen verdichtet. Die erstarrte Masse decrepitirt beim Erkalten, wenn keine Spur von Oxychlorid und niederen Chloriden vorhanden ist; die letzteren lassen sich leicht beseitigen, indem man das Rohproduct wiederholt in einem Chlorstrome destillirt. Das reine Chlorid verändert sich nicht in feuchter Luft, die geringste Beimischung von Oxychlorid hingegen bewirkt

die sofortige Entwickelung von Salzsäuredämpfen. Eben so wirkt Wasser erst bei einer Temperatur von etwa 60° auf reines Chlorid ein, während ein unreines Präparat sich sofort in der Kälte mit Wasser in Salzsäure und gelbes (oder grünlichgelbes) Oxyd umsetzt.

Wolframhexachlorid ist sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. Aus der dunkelrothbraunen Lösung setzen sich beim Erkalten oder Verdunsten sechsseitige braune Krystalle ab. Als eine diese Krystalle enthaltende zugeschmolzene Röhre durch einen Feilschnitt geöffnet wurde, fand eine heftige Explosion statt, wobei die Krystalle plötzlich den Zustand des decrepitirten Chlorids annahmen. Beim Zersetzen des Chlorids mit Wasser wird stets eine geringe Menge von Chlor im Oxyde zurückgehalten, selbst nach wiederholter Destillation mit frischem Wasser; es wurde daher zur Analyse dieses, sowie der weiter unten beschriebenen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen die Reduction im Wasserstoffstrome vorgenommen. Die Analysen wurden in folgender Weise ausgeführt. Das Chlorid wurde in einem tarirten Porcellanschiffchen gewogen, mit Wasser bedeckt und schnell auf einer Unterlage von Platinblech in eine Verbrennungsröhre eingeführt, die an dem einen Ende ausgezogen war und in Wasser tauchte, am anderen mit einem Apparat, der reines Wasserstoffgas entwickelte, in Verbindung gesetzt wurde. Durch sehr vorsichtiges Erwärmen wurde die Zersetzung bewirkt, das Oxyd langsam im Gasstrome getrocknet und dann bei so hoher Temperatur, als die Glasröhre gestattete, reducirt. Das Wolfram wurde als Metall erhalten und das Chlor als Salzsäure, die durch Silberlösung gefällt wurde.

Die folgenden Analysen wurden mit sechs verschiedenen Präparaten ausgeführt.

Analyse I und II. Chlorid, dreimal im Chlorstrome über reine Zuckerkohle destillirt.

Analyse III. Von einer ansehnlichen Quantität Chlorid, die in einer in Quecksilber eintauchenden Retorte destillirt wurde, bis sich kein Oxychlorid mehr zeigte. Dieser Rückstand enthielt etwas niederes Chlorid, da er von kaltem Wasser unter Bildung gräulichen Oxyds zersetzt wurde.

Analyse IV. Durch Destillation von III. im Chlorstrome erhalten.

Analyse V. Dargestellt durch Verbrennen reinen Metalls in Chlor und Wiederdestillation im Chlorstrome.

Analyse VI. Rückstand aus dem Ballon von einer Dampfdichtebestimmung (Präparat Nr. IV).

Analysen von Wolframhexachlorid.

	I.	II.	III.	IV.		V.		VI.
Gewicht der Substanz . .	2,1974	1,5719	2,0284	1,4185	1,3744	0,8443	1,6678	0,9210
Gewicht des Wolframs, W	1,0117	0,7321	0,9508	—	—	—	—	—
Gewicht von Wolframtrioxyd, WO_3 .	—	—	—	—	0,8036	—	0,9757	0,5423
Gewicht des Silberchlorids . . .	4,7654	3,3941	4,3467	3,0540	—	1,8220	—	1,9823
Procente Wolfram . . .	46,04	46,57	46,87	—	46,37	—	46,39	46,69
Proc. Chlor .	53,64	53,42	53,01	53,26	—	53,39	—	53,22
	99,68	99,99	99,88	99,63		99,78		99,91

		Berechnet		Mittel der Analysen
Wolfram, W	184	46,35		46,49
Chlor, Cl_6	213	53,65		53,32
	397	100,00		99,81.

Die genaue Bestimmung des Schmelzpunktes des Hexachlorids ist mit Schwierigkeiten verbunden, da dasselbe allmälig erweicht und aufserdem die geringste Verunreinigung mit Oxychlorid denselben um beinahe 100° erniedrigt, weshalb eine um 100° zu niedrige Temperatur von früheren Beobachtern angegeben wird (180° von Forcher, 183° von Cahours). Als Mittel aus mehreren Versuchen mit reiner Substanz ergab sich für den Schmelzpunkt 275° (corrigirt), für

den Erstarrungspunkt 270°. Der Siedepunkt war constant 346,7° bei 759,5 MM. Barometerstand.

Bestimmungen der Dampfdichte wurden ausgeführt in Schwefeldampf (440°) und in Quecksilberdampf (350°). Die Substanz wurde aus einer kleineren Kugel in den zum Versuche bestimmten Ballon destillirt, eine Vorrichtung, welche ich bei der Dampfdichtebestimmung des Vanadintetrachlorids anwandte. Der Hals des Ballons wurde durch einen Platindraht offen gehalten und nachdem der Schwefel (oder das Quecksilber) mehrere Minuten heftig gekocht hatten, zugeschmolzen.

Dampfdichtebestimmungen des WCl_6 im Schwefeldampf (440°).

	I.	II.	III.
Gewicht des Ballons in der Luft	22,7797	14,5806	21,8781 Grm.
Barometerstand	755,7	755,4	755,4 MM.
Temperatur	14°	14°	12°
Gewicht des Ballons und Chlorid	23,6605	14,9652	22,3135 Grm.
Barometer	761,0	755,4	755,4 MM.
Cubikinhalt des Ballons*)	193,63 CC.	84,25 CC.	97,36 CC.
Rückständige Luft	0,20 CC.	0,42 CC.	0,94 CC.
Druck derselben	633	640	640 MM.
Temperatur derselben	16°	14°	14°
Dampfdichte (H = 1)	167,8	169,7	168,8

Als mittlere Dichte ergiebt sich hieraus 168,8, eine Zahl, die mit Debray's Angabe (170) ziemlich übereinstimmt, während für die Formel WCl_6 sich die Zahl 198,5 berechnet.

Dampfdichtebestimmung im Quecksilberdampf (350°).

Da nur ein Unterschied von 3° zwischen dem Siedepunkte des Quecksilbers und des Hexachlorids besteht, ist die Condensation von etwas Substanz im Halse des Ballons nicht unmöglich; indessen konnte nichts Derartiges wahrgenommen

*) Ausdehnungscoëfficient des Glases = 0,00003.

werden, aufser bei einem dritten hier nicht aufgeführten Versuche, der die Dampfdichte 199 ergab.

	I.	II.
Gewicht des Ballons in der Luft	23,9960	13,6860 Grm.
Barometerstand	758,5	756,0 MM.
Temperatur	20°	20°
Gewicht des Ballons mit Chlorid	25,2040	14,1525 Grm.
Cubikinhalt des Ballons	193,2	82,7 CC.
Rückständige Luft*)	—	—
Dampfdichte (H = 1)	190,7	191,2

Als mittlere Dampfdichte ergiebt sich hieraus 190,9, statt der aus der Formel WCl_6 berechneten 198,5.

Die Thatsache, dafs die Dampfdichte von 190,9 bei 350° bis zu 168,8 bei 440° abnimmt, zeigt deutlich, dafs wir es hier mit einer Dissociationserscheinung zu thun haben und nicht mit Persoz zu einer Aenderung des Atomgewichtes zu schreiten brauchen **).

Die Richtigkeit dieser Annahme ist durch weiter unten angeführte Versuche vollständig bestätigt.

Das im Ballon zurückgebliebene Chlorid zeigte bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung, wie die ursprüngliche Substanz (siehe Analyse Nr. 6), auch ist freies Chlor im Ballon nicht nachzuweisen. Eben so ist, selbst bei starkem Erhitzen des gasförmigen Chlorids für sich oder gemischt mit Kohlensäure, keine Veränderung in der charakteristischen dunkelbraunrothen Färbung wahrzunehmen (der Dampf des weiter unten beschriebenen nächst niederen Chlorids ist hell grünlichgelb). Beim Behandeln mit Wasser indessen liefert

*) Die Ausdehnung des Glases wurde nicht berücksichtigt.

) R. Rieth bestimmte die Dampfdichte von Wolframchlorid und zeigte, dafs es 187 Gewichtstheile Metall und nicht 184 enthalte. Es ist indessen nicht klar, ob das Hexa- oder das Pentachlorid gemeint ist (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3, 666).

der Rückstand nicht, wie die ursprüngliche Substanz, ein rein gelbes, sondern ein grünes Oxyd, welches die Anwesenheit des blauen Oxyds W_2O_5 anzeigt. Die Menge desselben ist indefs zu gering, um das Resultat der Analyse zu beeinflussen.

Um das Zerfallen des Hexachlorids nachzuweisen, wurde eine gröfsere Menge längere Zeit in einer aufsteigenden Verbrennungsröhre erhitzt und trockenes Kohlendioxyd darüber geleitet. Die austretenden Gase, durch eine Jodkaliumlösung geleitet, schieden daraus freies Jod in reichlicher Menge aus. Der Rückstand wurde mit Wasser behandelt, welches WCl_6 zu WO_3 und WCl_5 zu W_2O_5 oxydirt. Letzteres wird durch Kaliumpermanganat leicht zu WO_3 oxydirt.

1,2237 Grm. Rückstand entfärbten 0,7 CC. einer Lösung, von der 1 CC. 0,001278 Sauerstoff abgab; diese Quantität ist demnach zur Oxydation von 0,0404 Grm. WCl_6 erforderlich, so dafs das rückständige Chlorid 3,3 pC. WCl_6 enthielt.

Eine andere Portion wurde etwa 18 Stunden in derselben Weise behandelt.

3,9763 Grm. des Rückstandes erforderten 17 CC. Chamäleonlösung und zeigte somit einen Gehalt von 24,6 pC. Pentachlorid.

II. *Wolframpentachlorid, WCl_5.*

Bei der Destillation des Hexachlorids im Wasserstoffstrome findet eine Bildung niederer Chloride statt. Wenn die Temperatur den Siedepunkt nicht viel übersteigt, sieht man die dunkelbraune Farbe des Dampfes sich in eine hellgrünlichgelbe verwandeln und schwarze Tropfen oder lange glänzende schwarze Krystalle verdichten sich. Es erschien indessen vortheilhafter, die Reduction bei etwas höherer Temperatur vorzunehmen, bei der sich gleichzeitig nichtflüchtige niedere Chloride bilden. Wenn nach drei- oder viermaliger Destillation ein fester Rückstand bleibt, wird nochmals in einem Kohlensäurestrome destillirt, wodurch das Pentachlorid rein erhalten wird. Es bildet glänzend schwarze nadelförmige

Krystalle, die ein grünes Pulver geben; sie sind aufserordentlich hygroscopisch und überziehen sich an der Luft sofort mit einer grünen metallisch glänzenden Schicht und decrepitiren nicht, wie das Hexachlorid. Mit einer gröfseren Menge Wasser behandelt bildet sich eine olivengrüne Lösung; der gröfste Theil indessen wird sofort in blaues Oxyd und Salzsäure zersetzt. — Schwefelkohlenstoff nimmt sehr geringe Mengen auf und bildet eine tiefblaue Lösung. Die folgenden Analysen wurden in ähnlicher Weise ausgeführt, wie die des Hexachlorids, nur wurde das zur Zersetzung erforderliche Wasser in einem zweiten Schiffchen in die Röhre eingetragen und langsam über das Chlorid destillirt, um eine zu heftige Einwirkung zu vermeiden.

	I.	II.	III.
Gewicht des Chlorids . . .	0,8973	1,0781	0,7007
Gewicht des Wolframs . . .	—	0,5488	—
Gewicht des Wolframtrioxyds .	0,5758	—	—
Gewicht des Silberchlorids .	—	2,1262	1,3831
Procente Wolfram	50,89	50,90	—
Procente Chlor	—	48,78	48,88

		Berechnet	Gefunden im Mittel
Wolfram, W	184,0	50,89	50,90
Chlor, Cl_5	177,5	49,11	48,58
	361,5	100,00	99,48.

Wolframpentachlorid schmilzt bei 248° und erstarrt bei 242°; der Siedepunkt ist 275°,6. Die Bestimmungen der Dampfdichte wurden bei der Temperatur des siedenden Schwefels und des siedenden Quecksilbers ausgeführt:

	I.	II.	III.
Gewicht des Ballons . . .	19,4245	19,5200	19,6395 Grm.
Barometer	772	770	769 MM.
Temperatur	14°	12°	12°
Gewicht des Ballons mit Dampf bei 440°	19,9790	20,0100	20,3505 Grm.
Inhalt des Ballons*) . . .	106,02	93,76	110,58 CC.
Dampfdichte (H = 1) . . .	186,4	186,5	185,7

*) Die rückständige Luft war nicht gemessen und die Expansion des Glases nicht in Rechnung gezogen.

Die folgenden Bestimmungen wurden im Quecksilberdampf ausgeführt :

	I.	II.
Gewicht des Ballons	25,7517	25,8148
Barometer	755,5 MM.	755,5
Temperatur	13,5°	13,5°
Gewicht des Ballons mit Dampf	26,5370	26,330
Inhalt des Ballons	134,8	90,69
Dampfdichte	179,9	175,6

Die Formel WCl_5 erfordert eine Dampfdichte von 180,7, welche nicht so weit von der als Durchschnitt gefundenen 182,8 abweicht, um dieselbe nicht als normal annehmen zu können.

III. *Wolframtetrachlorid, WCl_4.*

Das Tetrachlorid bildet den nichtflüchtigen Rückstand, der bei der Darstellung des Pentachlorids zurückbleibt; derselbe enthielt aufserdem noch Hexa- und Pentachlorid. Um es rein zu erhalten, wird es im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrome (zweckmäfsig in einem Schwefelsäurebade) erhitzt. Die überdestillirten flüchtigen Chloride werden wieder zurückgegossen und diese Operationen wiederholt, um etwa bei der ursprünglichen Reduction gebildetes Dichlorid mit Chlor bis zur Bildung von Tetrachlorid zu sättigen. Es bildet eine lose krystallinische Masse von graubrauner Farbe. Es ist hygroscopisch, jedoch nicht in dem Grade, wie das Pentachlorid; mit Wasser bildet es theils braunes Oxyd und Salzsäure, theils eine grünlichbraune Lösung, welche allmälig braunes Oxyd absetzt. Beim Eintrocknen der Lösung im Vacuum wurden Spuren eines oder zweier krystallisirter Körper erhalten. Das Tetrachlorid ist nicht schmelzbar und nicht flüchtig; beim Erhitzen bei Luftabschlufs wird es zersetzt in Pentachlorid, welches überdestillirt, und Dichlorid, welches zurückbleibt.

Bei einer Temperatur, die in einem Bade von geschmolzenem Zink erreicht werden kann, wird es von Wasserstoff zu metallischem Wolfram reducirt, welches theils in metallischen Krusten auftritt, theils als schwarze zunderartige Masse, die an der Luft von selbst zu Wolframoxyd verbrennt.

Analysen des Wolframtetrachlorids.

	I.	II.	III.	IV.
Gewicht der Substanz . . .	1,0100	0,6402	0,4830	1,0804
Gewicht des Wolframs, W .	0,5715	—	0,2780	—
Gewicht des Wolframtrioxyds, WO_3	—	0,4632	—	0,7845
Gewicht des Silberchlorids .	—	—	0,8344	1,8239
Procent Wolfram	56,58	57,38	57,55	57,58
Procent Chlor	—	—	42,73	41,76

		Berechnet	Gefunden im Mittel
Wolfram, W	184	56,45	57,22
Chlor, Cl_4	142	43,55	42,24
		100,00	99,46.

Der etwas zu niedrig gefundene Gehalt an Chlor rührt jedenfalls von einer geringen Beimischung von Dichlorid her.

IV. *Wolframdichlorid, WCl_2.*

Dieser Körper wird, wenn das Hexachlorid bei höherer Temperatur im Wasserstoffstrome reducirt wird, in der Form von hellgrauen leichten Krusten erhalten; am Besten erhält man es durch Erhitzen des Tetrachlorids in einem Kohlensäurestrome; die Temperatur darf nicht zu hoch gesteigert werden, da sich sonst metallisches Wolfram bildet, und wurde ein mäfsig erhitztes Zinkbad zweckentsprechend gefunden. So dargestellt bildet es eine lose graue Masse, ohne Glanz und krystallinische Structur. Es ist nicht luftbeständig, wird von Wasser in geringer Menge mit bräunlicher Farbe gelöst, während der gröfsere Theil unter langsamer Entwickelung von Wasserstoff allmälig in braunes Oxyd (WO_2) und Salzsäure zerfällt.

Analysen von Wolframdichlorid.

	I.	II.
Gewicht der Substanz	0,7553	1,7258
Gewicht des Wolframs	0,5590	1,2419
Gewicht des Silberchlorids	0,7595	1,9429
Procente Wolfram	74,05	71,96
Procente Chlor	24,86	27,84

	Berechnet		Gefunden
Wolfram, W	184	72,15	73,00
Chlor, Cl_2	71	27,85	26,35
	255	100,00	99,35.

Bei der Analyse wurde das Chlorid zunächst oxydirt, indem man den Wasserstoff zuerst über ein Schiffchen mit erwärmter Salpetersäure streichen liefs; es fand hierbei eine reichliche Bildung von Ammoniumnitrat statt, welches sich am anderen Ende der Röhre verdichtete. Die reducirende Wirkung des Dichlorids auf Salpetersäure erklärt sich aus folgender Gleichung :

$$2\,WCl_2 + HNO_3 + 3\,H_2O = 2\,WO_3 + 4\,HCl + NH_3.$$

Versuche zur Darstellung anderer Chloride waren erfolglos.

Wolframoxychloride.

Die beiden Verbindungen WCl_4O und WCl_2O_2 sind ziemlich vollständig beschrieben und studirt worden, zuletzt von Blomstrand und Riche. Trotzdem bezweifelt Persoz die Existenz dieser wohl charakterisirten Verbindungen *), und Debray, der abnorme Zahlen für die Dampfdichte erhielt, kann die Ursache seiner Resultate nicht erklären.

*) Le tungstène, pas plus que le phosphore, n'engendre d'oxychlorure. Les composés que l'on a ainsi designés sont des combinaisons en proportions définies, mais variables, d'acide avec le chloride correspondant. J. Persoz. Compt. rend. 57, 766, 1863.

Das prächtige rothe durchsichtige Monoxychlorid, WCl_4O, welches leicht in langen nadelförmigen Krystallen zu erhalten ist, wird am Besten dargestellt, indem man den Dampf des Chlorids über erhitztes Oxyd oder Dioxychlorid leitet. Der Schmelzpunkt ist 210,4° (corrigirt) und der Erstarrungspunkt 206,7°, der Siedepunkt 227,5; die Farbe des Dampfes ist hellroth. Durch wiederholte Destillation über erhitzte Kohle im Chlorstrome bildet sich Hexachlorid. In feuchter Luft überzieht es sich sofort mit gelbem Oxyd, während Salzsäure entweicht.

Die Analyse ergab:

		Berechnet	Gefunden
Wolfram,	W	53,80	53,89
Chlor,	Cl_4	41,52	41,11
Sauerstoff,	O	4,68	—

Debray (Compt. rend. **60**, 820) bestimmte die Dampfdichte im Schwefeldampf zu 148 (H = 1), während die Formel 171 verlangt. Die folgenden Bestimmungen im Schwefeldampf und Quecksilberdampf lieferten indessen Resultate, im Durchschnitt 172,5, welche genügend die normale Dampfdichte dieser Verbindung beweisen.

Dampfdichte des Monoxychlorids im Schwefeldampf, 440°.

	I.	II.
Gewicht des Ballons in der Luft	21,6315	20,5745 Grm.
Barometer	754	761 MM.
Temperatur	11°	13°
Gewicht des Ballons mit Chlorid	22,2965	21,0780 Grm.
Inhalt des Ballons	142,73	107,35 CC.
Dampfdichte (H = 1)	171,3	171,7

Dampfdichte des Monoxychlorids im Quecksilberdampf, 350°.

	III.	IV.
Gewicht des Ballons in der Luft	22,6345	24,1850 Grm.
Barometer	764	767 MM.
Temperatur	10°	10°
Gewicht des Ballons mit Chlorid	23,1415	24,7745 Grm.
Inhalt des Ballons	89,45	107,7 CC.
Dampfdichte	175,8	170,2

Wolframdioxychlorid, WCl_2O_2.

Wird am Besten durch die Einwirkung von Chlor auf das braune Oxyd (WO_2) dargestellt. Die Verbindung findet bei mäfsiger Erwärmung statt, wobei das Oxyd unter Temperaturerhöhung sich mit einer weifsen Kruste überzieht. Bei stärkerem Erhitzen sublimirt es ohne vorher zu schmelzen in hellgelben glänzenden vierseitigen Blättchen. Dabei findet eine theilweise Zersetzung statt in zurückbleibendes Oxyd WO_2 und Monoxychlorid, welches viel leichter flüchtig ist, als das gelbe Oxychlorid. An feuchter Luft ist es beständig und wird von kaltem Wasser nicht zersetzt. Auch nach mehrmaligem Abdampfen mit Wasser wird der Rückstand nicht ganz chlorfrei erhalten, und bei der Reduction mit Wasserstoff mufs durch sehr vorsichtiges Erwärmen einem Verluste durch Verflüchtigung vorgebeugt werden.

Folgendes Resultat wurde bei der Analyse erhalten :

	Berechnet	Gefunden
Wolfram, W	64,32	64,11
Chlor, Cl_2	24,31	24,74
Sauerstoff, O_2	11,37	—
	100,00.	

Eine Dampfdichtebestimmung im Schwefeldampf gelang nicht, da keine vollständige Verflüchtigung bei dieser Temperatur stattfand.

Bromide des Wolframs.

Bromdampf, am Besten mit Kohlensäure verdünnt, wirkt auf rothglühendes Wolfram ein unter Bildung von Pentabromid, und nicht, wie zu erwarten war, von Hexabromid; Luft und Feuchtigkeit müssen besonders sorgfältig fern gehalten werden, da die Gegenwart von Oxybromid im Producte nicht zu erkennen ist.

Wolfram-Pentabromid, WBr_5, bildet dunkelbraune Dämpfe, die sich zu dunkelbraunen nadelförmigen Krystallen verdichten. Es schmilzt bei 276° (corrigirt) und erstarrt wieder bei 273°; der Siedepunkt ist 333°. In feuchter Luft und kaltem Wasser wird es sofort zersetzt unter Bildung von blauem Oxyd (W_2O_5) und Bromwasserstoff. Bei der Destillation bleibt ein Rückstand von niederen Bromiden, während Brom frei wird. Das Material zu Analyse I war direct durch Einwirkung von Brom auf Metall erhalten; für Analyse II wurde dasselbe Product 18 Stunden lang mit Brom auf 100° erhitzt und dann letzteres bei niedriger Temperatur abgetrieben. Die Analyse wurde ausgeführt wie die der Chloride; die Mischung von Bromwasserstoff und Brom wurde in schweflige Säure geleitet.

Analyse des Wolfram-Pentabromids:

	I.	II.
Gewicht des Bromids	1,3750	1,6200
Gewicht des Wolframs . . .	0,4570	0,5144
Gewicht des Silberbromids . .	2,0956	2,6339
Gewicht des Silbers	0,0129	0,0172
Procente Wolfram	33,24	31,75
Procente Brom	65,56	69,93.

	Berechnet	Gefunden (im Mittel)
Wolfram, W	31,51	32,49
Brom, Br_5	68,49	67,74
	100,00	100,23.

Das Pentabromid ist ein unbeständiger Körper, der sich selbst in verschlossenen Gefäfsen bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, unter Freiwerden von Bromdämpfen und Bildung niederer Bromide.

Reduction des Pentabromids in Wasserstoff.

Bei starkem Erhitzen des Pentabromids im Wasserstoffstrome findet sehr leicht eine Reduction zu Wolfram statt, welches dabei als leichte schwarze Masse auftritt, die an der

Luft sich unter Erglühen oxydirt. Eine gröfsere Quantität, längere Zeit bei einer Temperatur von 350° dem Wasserstoffstrome ausgesetzt, lieferte einen Rückstand von harten schwarzen Krusten, bedeckt mit einem sammetartigen Ueberzug. Das Aussehen sowie die Analyse zeigte, dafs die Substanz nicht ganz homogen war.

Die Resultate der Analysen waren :

	I.	II.	III.
Wolfram	43,53	44,48	45,35
Brom	—	—	50,30.

Beim Behandeln mit Wasserstoff in einem Bade von Zinkchlorid destillirte eine reichliche Quantität von Pentabromid, Oxybromid und Brom ab und es blieb ein blauschwarzer sammetartiger Rückstand, dessen Zusammensetzung der Formel WBr_2 entsprach. Der Körper verhält sich gegen Wasser dem Dichlorid entsprechend, und bildet auch, beim Erhitzen im Salpetersäuredampf, reichliche Mengen von Ammoniumsalz.

Analysen des Wolframdibromids, WBr_2 :

	I.	II.	III.
Gewicht der Substanz	0,6354	1,1874	0,8040
Gewicht des Wolframs	0,3261	0,6149	—
Gewicht des Wolframtrioxyds .	—	—	0,5374
Gewicht des Silberbromids . .	0,6287	1,3112	—
Gewicht des Silbers	0,0260	0,0068	—
Procente Wolfram	51,32	51,78	53,01
Procente Brom	45,14	47,41	—

	Berechnet	Gefunden (im Mittel)
Wolfram	53,49	52,93
Brom	46,51	46,26
	100,00	98,29.

Wolframoxybromide.

I. *Wolframmonoxybromid, WBr_4O.*

Diese Verbindung bildet sich zugleich mit dem Dioxybromid bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf eine er-

hitzte Mischung gleicher Theile von Wolfram und Wolframdioxyd. Es bildet braunschwarze glänzende Krystallnadeln, die durch vorsichtig geleitete Destillation von dem Dioxybromid, welches weniger flüchtig ist, befreit werden können. Der Schmelzpunkt ist 277° (corrigirt), der Siedepunkt 327°. Es wird an feuchter Luft und Wasser in analoger Weise wie das Monoxychlorid zersetzt.

Analysen von Wolframmonoxybromid, WBr_4O :

	I.	II.	III.	IV.
Gewicht der Substanz . . .	0,9980	1,1985	1,2218	1,7388
Gewicht des Wolframs . .	0,3665	0,4419	—	—
Gewicht des Wolframtrioxyds	—	—	0,5624	—
Gewicht des Silberbromids .	—	1,6683	—	2,5041
Gewicht des Silbers . . .	—	0,0163	—	0,0130
Procente Wolfram	36,72	36,87	36,50	—
Procente Brom	—	60,25	—	61,83.

	Berechnet	Gefunden (im Mittel)
Wolfram, W	35,38	36,69
Brom, Br_4	61,54	61,04
Sauerstoff, O	3,08	—
	100,00.	

II. *Wolframdioxybromid, WBr_2O_2.*

Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf erhitztes Wolframdioxyd oder von Wolframpentabromiddämpfen auf Wolframtrioxyd. Die hell rothbraunen Dämpfe verdichten sich zu schwarzen prismatischen Krystallen, die nach dem Erkalten durchsichtig hellroth sind und ein gelbes Pulver liefern. Bei einer der Rothgluth nahen Temperatur sind sie flüchtig, unter theilweiser Zersetzung und Bildung von flüchtigem Monoxybromid und zurückbleibendem Oxyde. Kaltes Wasser bewirkt keine Zersetzung des Körpers.

Analysen des Dioxybromids :

	I.	II.	III.	IV.
Gewicht der Substanz	1,1550	0,9910	1,0077	0,7692
Gewicht des Wolframtrioxyds	—	—	0,6265	0,4760
Gewicht des Silberbromids .	1,1080	0,9889	—	—
Gewicht des Silbers . . .	0,0131	—	—	—
Procente Wolfram	—	—	49,27	49,07
Procente Brom	41,65	42,46	—	—

	Berechnet	Gefunden
Wolfram, W	48,94	49,18
Brom, Br_2	42,55	42,05
Sauerstoff, O_2	8,51	—
	100,00.	

Wolframjodid, WJ_2.

Wenn Joddämpfe über rothglühendes Wolfram geleitet werden, setzt sich, ganz nahe der erhitzten Stelle der Röhre, eine sehr geringe Menge von schuppigen metallischgrünen Krystallen ab. Dieselben bilden sich ebenfalls, wenn Wolframdioxyd mit Jod erhitzt wird. Es ist nicht unzersetzt flüchtig und wird von Wasser nicht angegriffen.

Analysen des Wolframjodids, WJ_2 :

Gewicht der Substanz	0,9142
Gewicht des Wolframtrioxyds .	0,4953
Gewicht der Silberchlorids . .	0,5850.

	Berechnet	Gefunden
Wolfram, W	42,01	42,95
Jod, J_2	57,99	56,64
	100,00	99,59.

Bei der Analyse wurde das Jodid im Luftstrome zu Trioxyd oxydirt, das freigewordene Jod in schwefliger Säure gelöst und schliefslich das gefällte Jodsilber in Chlorsilber übergeführt.

Atomgewicht des Wolframs.

I. *Durch Reduction des Wolframtrioxyds.*

Auf die Schwierigkeit, vollständig reines Wolframtrioxyd zu bereiten, ist schon von Dumas aufmerksam gemacht worden (diese Annalen **105**, 105). Spuren von Alkalien bewirken die Bildung eines grünlichen Oxyds, welches nicht vollständig reducirt wird. Es wurde daher Wolframtrioxyd bereitet durch Zersetzung von Oxychlorid mit Wasser und vollständiges Auswaschen des hellcanariengelben Pulvers. Beim

Glühen in einer Verbrennungsröhre im Luftstrome, zum Zwecke vollständiger Austreibung des Chlors, nahm das Trioxyd eine grünliche Färbung an, die einer Aufnahme von Alkali zugeschrieben werden mufs. Es wurde daher eine andere Menge in einer Platinschale geglüht, wobei ein rein gelbes Product erhalten wurde. Dasselbe wurde durch Erhitzen im Wasserstoffstrome reducirt, das Metall an der Luft wieder oxydirt und diese Bestimmung mit demselben Präparate wiederholt ausgeführt. Platin wird von Wolfram angegriffen, es wurde daher die Substanz in einem Porcellanschiffchen innerhalb einer Porcellanröhre geglüht. Nach jeder Reduction zeigte sich das Schiffchen mit einem metallischen Anfluge überzogen, der bei der Oxydation wieder verschwand. Ein vor dem Schiffchen eingeschobenes leeres Porcellanschiffchen zeigte keinen Anflug und keine Gewichtsveränderung, woraus geschlossen wurde, dafs kein wesentlicher Verlust durch Verflüchtigung stattfindet.

Folgende Wägungen wurden erhalten :

Wägungsröhre + Schiffchen nach dreistündigem Erhitzen im Luftstrome	63,0573
Wägungsröhre + Schiffchen + Trioxyd nach dreistündigem Erhitzen im Luftstrome	70,9413
Wägungsröhre + Schiffchen + Wolfram reducirt in Wasserstoff	69,3011
Wägungsröhre + Schiffchen + Trioxyd oxydirt im Luftstrome	70,9379
Wägungsröhre + Schiffchen + Wolfram reducirt in Wasserstoff	69,3054
Wägungsröhre + Schiffchen + Wolfram, nochmals erhitzt in Wasserstoff	69,3061
Wägungsröhre + Schiffchen + Trioxyd, nach Oxydation im Luftstrome	70,9365.

Hieraus ergiebt sich :

1.	Ursprüngliches Gewicht des Oxyds	7,8840 Grm.
2.	Oxyd nach der Wiederoxydation	7,8806
3.	Oxyd nach der zweiten Wiederoxydation	7,8792
4.	Metall nach erster Reduction	6,2438
5.	Metall nach zweiter Reduction	6,2481
6.	Metall nach dritter Reduction	6,2488.

Berechnet man das Atomgewicht aus dem Mittel der zweiten und dritten Bestimmung, so erhält man aus 7,8799 Grm. Oxyd 6,24845 Grm. Metall oder 79,296 pC., entsprechend

dem Atomgewichte 183,84. Dem Atomgewichte 184 entsprechend müfsten 7,8799 Grm. Oxyd 6,2496 Metall liefern, also eine Differenz von 0,00115 Grm. von dem beobachteten Gewichte.

II. *Aus der Analyse des Hexachlorids.*

Reines Hexachlorid wurde aus reinem Metalle erhalten, welches selbst aus Oxychlorid dargestellt war. Das Product war frei von Oxychlorid und lieferte ein rein gelbes Oxyd bei der Behandlung mit Wasser, ein Beweis für die Abwesenheit von Pentachlorid. Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz in der zur Analyse bestimmten ausgezogenen Verbrennungsröhre gewogen und im Wasserstoffstrome reducirt und die condensirte Salzsäure durch Silberlösung gefällt. Zur Wolframbestimmung wurde das Chlorid in einem Porcellanschiffchen zwei Tage lang einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt und dann in einer Porcellanröhre im Wasserstoffstrome reducirt.

Folgende Wägungen wurden erhalten :

a) Chlorbestimmung :

Gewicht des Hexachlorids	19,570
Gewicht des Silberchlorids	42,3775
Gewicht des Silbers am Platindrahte	0,0265
Totales Gewicht des Silberchlorids, berechnet .	42,4127
Procente Chlor	53,605.

b) Wolframbestimmung :

Gewicht des Hexachlorids	10,4326
Gewicht des Wolframs	4,8374
Procente Wolfram	46,368.

Hieraus folgt das Atomgewicht 184,25 und als Mittel aus dieser und der obigen Bestimmung 184,04.

Zum Schlusse habe ich Herrn Rocholl für seine eifrige Hülfe bestens zu danken.

Owens College, Manchester, 29. Februar 1872.

Ueber den Kochsalzgehalt des Extractum carnis;

von *Justus v. Liebig.*

In Nr. 7 der Zeitschrift des allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins vom 1. März 1872 ist ein Aufsatz von Herrn Dr. Richard Godeffroy „über ein neues im Handel vorkommendes Extractum carnis" abgedruckt, in welchem aus dem 140. Bd. dieser Annalen meine Ansicht citirt ist, dafs das ächte Fleischextract kein Kochsalz enthalte und „ein Zusatz von Kochsalz, der nur eine Gewichtsvermehrung zum Nachtheil der Käufer bezwecke, als ein absichtlicher Betrug angesehen werden müsse."

Dr. Godeffroy giebt nun an, durch die Analyse der Asche des Fleischextractes von Fray Bentos nahe 2 pC. Kochsalz in diesem Extract gefunden zu haben, ein Gehalt der mir bekannt gewesen sein müsse.

Zwischen meiner Behauptung, dafs das Fleischextract frei von Kochsalz sei, und der Angabe des Dr. Godeffroy, nach welcher es 2 pC. dieses Salzes enthalte, besteht demnach ein Widerspruch und meine Behauptung erscheint dieser Thatsache gegenüber vollkommen unverständlich; die Richtigkeit der letzteren ist aber in keiner Weise dargethan. Es kann wohl kein Zweifel darüber sein, dafs Dr. Godeffroy, wie ich selbst, Chlor als Bestandtheil des Fleischextractes gefunden hat, und zwar in solcher Menge, dafs es in Chlornatrium berechnet einem Gehalte von 2 pC. im Fleischextracte entspricht; aber der Beweis, dafs das Chlor als Chlornatrium im Extracte vorhanden sei, ist selbstverständlich damit nicht geliefert.

Ich habe zu bedauern, dafs Dr. Godeffroy es versäumt hat, meine vor 24 Jahren erschienene Abhandlung „Ueber die

Bestandtheile der Flüssigkeiten des Fleisches“ (diese Annalen 62, 257) nachzulesen, denn er würde darin die Gründe für meine Ansicht der Abwesenheit des Kochsalzes im Fleischextracte gefunden haben.

In dieser Abhandlung ist S. 332 gesagt: „das Fleischextract hinterläfst nach dem Glühen eine Asche, die sich, wiewohl schwierig, weifs brennt; sie löst sich bis auf einen geringen Rückstand im Wasser und ohne Aufbrausen in Säuren und enthält demnach keine kohlensauren Alkalien. Die nähere Untersuchung ergiebt, dafs nur phosphorsaure Alkalien und *Chlormetalle* Bestandtheile davon ausmachen.“

Ferner sagte ich S. 340: „Ich habe bereits erwähnt, dafs die Fleischflüssigkeit aller Thiere ganz besonders reich an Kali ist, dafs sie Chlorkalium und nur Spuren von Kochsalz enthält.“

Es ist hiernach wohl klar, dafs mir der Chlorgehalt des Extractes wohl bekannt gewesen ist, dafs ich aber das Chlor nicht in Verbindung mit Natrium (als Kochsalz), sondern mit Kalium darin angenommen habe und diese Ansicht glaube ich durch den folgenden S. 324 beschriebenen Versuch begründet zu haben. „Versetzt man die Fleischflüssigkeit, aus der durch Alkohol die inosinsauren Salze ausgefällt wurden, mit einer neuen Portion Alkohol, so trennt sie sich nach dem Zusatz von etwa dem fünffachen Volum in zwei Schichten, von denen die eine, dicke syrupartige, welche etwa den zwanzigsten Theil der andern beträgt, den Boden des Gefäfses einnimmt.“

„In dieser schweren syrupartigen bilden sich bei einer Temperatur von — 5° eine Menge durchsichtiger vierseitiger Prismen, die in der Untersuchung als *reines Chlorkalium erkannt* wurden; sie schmelzen beim Erhitzen ohne sich zu schwärzen, ihre wässerige Lösung gab mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag und in der mit Alkohol versetzten Mutterlauge *zeigte sich keine Spur von Platinchloridnatrium.*“

Aus diesem Verhalten ergiebt sich, dafs das Fleischextract das Chlor nicht in Form von Kochsalz, sondern als Chlorkalium enthält, und man wird jetzt verstehen, warum ich im Fleischextracte Chlorkalium und nicht Chlornatrium als Bestandtheil angenommen habe; bei Fragen dieser Art mufs man sich an Thatsachen halten und man darf über sie nicht hinausgehen.

Das Vorkommen des Chlorkaliums im Fleischextracte ist um so auffallender, da das Extract nicht frei von Natron ist, dessen Verhältnifs zum Kalium ich S. 341 in der Fleischflüssigkeit des Huhns, Ochsen, Pferdes, Fuchses und des Hechtes nachgewiesen habe; das Natrium mufs darin in einer andern Verbindung enthalten sein.

Der Chlorgehalt des Fleischextractes wechselt wie alle seine feuerbeständigen Bestandtheile nach den Jahreszeiten, nach dem Alter und wie ich glaube auch nach dem Geschlechte der geschlachteten Thiere; aber in gewissen Grenzen übersteigt er nicht eine bestimmte Gröfse, und es ist leicht, wenn man diese kennt, bei jedem Extracte zu ermitteln, ob demselben betrügerischer Weise Kochsalz zugesetzt worden ist, oder nicht. Hierauf kommt es natürlich bei der Prüfung allein an. Bei verschiedenen Extracten mufs man, um keine Fehlschlüsse auf absichtlichen Zusatz von Kochsalz zu machen, in Betracht ziehen, dafs ein kleiner Gehalt von Kochsalz neben Chlorkalium wie bei den australischen Extracten von dem zur Extraction dienenden Wasser herrühren kann; selbst sehr reines Quellwasser enthält Spuren von Kochsalz, die sich in dem Extracte zu merklichen Mengen concentriren. Das Wasser der grofsen südamerikanischen Ströme, wie das des Uruguay, welches in Fray Bentos verwendet wird, ist nahe so rein wie Regenwasser.

Bei Beurtheilung des Werthes eines Extractum carnis ist mancherlei in Betracht zu ziehen, was bei anderen industriellen Producten, die nicht zum Küchengebrauche oder als Arzneien dienen, kaum in Frage kommt; zum vollen Vertrauen

gehört, dafs man seinen Ursprung mit aller Sicherheit kennt und die Ueberzeugung gewonnen hat, dafs nur reines Fleisch von gesunden Thieren verwendet und überhaupt mit der gröfsten Reinlichkeit und Gewissenhaftigkeit bei seiner Darstellung verfahren wird.

Die Fray Bentos-Gesellschaft hat keine Opfer gescheut, um in dieser Beziehung alle nur wünschenswerthe Bürgschaft darzubieten. An Stelle meines früheren Assistenten Seekamp ist seit anderthalb Jahren die Direction der Fleischextractfabrik dem Herrn Dr. Kemmerich (Schüler des berühmten Physiologen Pflüger in Bonn und selbst durch mehrere ausgezeichnete physiologische Arbeiten bekannt), einem ausgezeichnet tüchtigen und erfahrenen praktischen Arzte übertragen, so zwar, dafs die ganze Fabrikation von einem durchaus competenten Manne geleitet und überwacht wird. Seit eben dieser Zeit ist ein wasser- und grasreiches Areal von nahe 8 engl. Quadratmeilen mit enormen Kosten mit einem Eisendrahtzaun eingefriedigt worden, welches dazu bestimmt ist, den häufig durch eine lange Reise ermüdeten Thieren Raum und Futter zur Erholung und zum Ausruhen darzubieten.

Ich glaube schliefslich bemerken zu sollen, dafs in Fray Bentos nur Rindfleisch und kein Schaffleisch zur Extractbereitung verwendet wird. Dem Versuch, Schaffleischextract in den Handel zu bringen, stellten sich unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen, so dafs er wieder aufgegeben werden mufste, was ich sehr bedauert habe, da das Hammelfleischextract sich durch einen vorzüglichen Geschmack auszeichnete und vielen Consumenten schon der Abwechselung wegen, vielleicht willkommen gewesen wäre. In England wird Hammelfleischbrühe (mutton broth) von den Aerzten, hoch geschätzt.

Die Fabrikanlage in Fray Bentos ist auf täglich 400 bis 500 Stück Rindvieh berechnet an deren Stelle, um das Material zum

Extracte zu liefern, 7- bis 9000 Schafe geschlachtet werden müfsten, die für eine dauernde Fabrikation nicht zusammen zu bringen sind. In einem Lande wo der Taglohn 10 Francs beträgt, macht das einfache Abziehen der Häute und das Ablösen des Fleisches bei einer so grofsen Zahl kleiner Thiere so grofse Kosten, dafs der Preis das gewonnene Product unverkäuflich macht.

Ueber sauerstoffhaltige Aethylverbindungen;

von *E. Erlenmeyer.*

Vorgetragen in der Sitzung der königl. bayerischen Academie am 4. November 1871.

I. *Versuche über Alkoholbildung aus Aether und Aetherbildung aus Alkohol unter dem Einfluſs verdünnter Schwefelsäure und höherer Temperaturen.*

Reynoso hat bekanntlich (Ann. chim. phys. [3] **48**, 435) gezeigt, dafs Alkohol durch verdünnte Schwefelsäure von verschiedenem, bis zu ½ pC. Gehalt an Schwefelsäurehydrat bei Temperaturen von 100 bis 200° in Aether übergeführt wird. Es war danach eigentlich wenig Hoffnung vorhanden, durch schwefelsäurehaltiges Wasser aus Aether Alkohol darstellen zu können. Trotzdem habe ich mit Herrn Tscheppe einige dahinzielende Versuche angestellt *).

Alkoholfreier Aether wurde mit dem vierfachen Volum Wasser und einigen Cubikcentimetern verdünnter Schwefelsäure in eine starke Glasröhre eingeschlossen und dann in Eiswasser auf 0° abgekühlt. Die Aetherschicht wurde bei

*) Vgl. Zeitschrift für Chemie 1868, 342.

dieser Temperatur mit einem Millimetermafsstab gemessen, sie hatte eine Höhe von 88 MM. Die Röhre wurde nun in dem in Band 139 dieser Annalen S. 75 beschriebenen Apparate etwa 6 Stunden bei 120° erhitzt. Das Aethervolum zeigte schon eine kleine Verminderung, nachdem die Flüssigkeit wie vor allen Messungen auf 0° abgekühlt war. Um möglicherweise den Procefs zu beschleunigen wurde die Röhre höher erhitzt, und nachdem sie mehrere Tage einer Temperatur zwischen 150 und 180° ausgesetzt worden war, hatte sich die Aetherschicht auf 20 MM. verringert. Nach diesem Erfolge glaubten wir den Procefs rascher zu Ende führen zu können, wenn wir die Röhre noch höher erhitzten. Aber schon nach sechsstündiger Erhitzung auf eine Temperatur von 220 bis 250° war die Aetherschicht von 20 MM. wieder auf 34 MM. gestiegen.

Als das Rohr vor der Lampe geöffnet wurde, entwich ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas.

Der Röhreninhalt wurde in einen Kolben entleert und aus dem Wasserbad destillirt. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Kali, zuletzt mit Aetzbaryt entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen. Nach wiederholten fractionirten Destillationen wurde bei 78° ein ätherfreier Alkohol erhalten, dessen Elementaranalyse mit der Berechnung stimmende Zahlen lieferte *) und dessen spec. Gew. bei 11° = 0,79481 gefunden wurde.

Da für die Rückbildung des Aethers aus Alkohol die Menge der wässerigen Flüssigkeit viel gröfser, dagegen auch die Temperatur höher war, als bei irgend einem der von

*) 0,3006 Grm. Substanz gaben 0,5741 CO_2 und 0,3572 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	52,18	52,08
H	13,04	13,28.

Reynoso ausgeführten Versuche, so hielt ich es Anfangs für möglich, dafs Alkohol trotz der Gegenwart von Wasser nur durch höhere Temperatur in Aether übergeführt werden könne. Wir liefsen deshalb Alkohol mit Wasser in einem zugeschmolzenen Rohr, das zur Vermehrung der Wärmeleitung mit Glasscherben gefüllt war, mehrere Tage lang einer Temperatur von 300 bis 330° ausgesetzt, es hatte sich aber nicht die geringste Menge von Aether gebildet. Es war demnach ziemlich sicher, dafs die Schwefelsäure einen wesentlichen Antheil an der Rückbildung des Aethers genommen hatte. Um diefs aufser Zweifel zu setzen, habe ich noch einige Versuche angestellt, bei welchen ebenfalls das Verhältnifs der verdünnten Schwefelsäure zu dem Alkohol ein gröfseres und die Temperatur eine höhere, dagegen die Zeit der Erhitzung eine kürzere war, wie bei den Reynoso'schen Versuchen.

1) 19 Grm. verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) wurde mit 10 Grm. Alkohol von 0,82 spec. Gew. bei 15° im zugeschmolzenen Rohre 3 Stunden lang bei 234° erhitzt. Es hatte sich in dieser Zeit schon eine beträchtliche Aetherschicht gebildet und beim Oeffnen des Rohres entwich Aethylen, das nur zum Theil aufgefangen und in Aethylenbromür übergeführt wurde.

2) 29 Grm. verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) wurde mit 8 Grm. des gleichen Alkohols (wie in 1) etwa 4 Stunden bei 226 bis 230° erhitzt. Es hatte sich viel Aether gebildet und beim Oeffnen des Rohres entwich Aethylen, das durch Schwefelsäure in Brom geleitet 1,2 Grm. Aethylenbromür lieferte.

3) 29 Grm. verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) wurde mit 8 Grm. Alkohol (wie unter 1) etwa 4 Stunden einer Temperatur von 226 bis 230° ausgesetzt; es hatte sich ungefähr 1 CC. Aether als Schicht abgesondert und Aethylen gebildet.

4) 29 Grm. verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) wurde mit 10 Grm. Alkohol (0,82) 2 Stunden bei 285° erhitzt, es hatte sich ungefähr eben so viel Aether, wie im vorigen Versuch abgeschieden und so viel Aethylen gebildet, dafs 1 Grm. Aethylenbromür erhalten wurde.

5) 27 Grm. verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) mit 6 Grm. Alkohol (0,82) 2½ Stunden bei 220 bis 226° erhitzt hatte nur eine sehr dünne Aetherschicht abgeschieden, die sich aber beim Destilliren vermehrte. Es hatte sich auch hier Aethylen gebildet und in der wässerigen Flüssigkeit war Aethylschwefelsäure enthalten, die durch Ueberführen in krystallisirtes Barytsalz und Verbrennen desselben nachgewiesen wurde.

6) Um noch zum Ueberfluss zu constatiren, dafs auch bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Aether Aethylen und Aethylschwefelsäure erzeugt würden, habe ich 27 Grm. verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) mit 4 Grm. Aether 5 Stunden bei 190° erhitzt und in der That waren beide Körper gebildet worden.

Bei allen diesen Versuchen konnte auch der Geruch der schwefligen Säure wahrgenommen werden.

Es scheint mir nun aus den Versuchen von Reynoso und aus den meinigen hervorzugehen:

1) Dafs sowohl Alkohol als Aether mit Schwefelsäure auch bei Gegenwart von viel Wasser in höherer Temperatur Aethylschwefelsäure zu bilden im Stande ist.

2) Dafs sich innerhalb gewisser Temperaturgrenzen Wasser, auch bei Gegenwart einer gewissen Menge Alkohol, vorzugsweise mit der Aethylschwefelsäure in Schwefelsäure und Alkohol zersetzt.

3) Dafs bei Ueberschreitung dieser Temperaturgrenzen und Einhalten eines bestimmten Verhältnisses von Alkohol in der Flüssigkeit oder bei Ueberschreitung des bestimmten Verhältnisses von Alkohol und Einhalten der früheren Tem-

peraturgrenzen vorzugsweise der Alkohol mit der Aethylschwefelsäure unter Bildung von Aether in Wechselwirkung tritt.

4) Dafs trotz der Gegenwart von viel Wasser und Alkohol bei gewissen höheren Temperaturen ein Theil der Aethylschwefelsäuremolecule in Aethylen und Schwefelsäure und wahrscheinlich auch ein geringerer Theil in Aethylen, Schwefligsäureanhydrid und Wasser gespalten wird, während ein anderer Theil ganz unangegriffen bleibt.

II. *Bildung von Aether aus Alkohol unter dem Einfluss von Schwefelsäureäthylester und von Aethylschwefelsäure.*

Williamson *) setzt bekanntlich den Vorgang bei der Aetherbildung nach dem Boullay'schen continuirlichen Verfahren mit folgenden Gleichungen auseinander:

I. $\frac{H}{H}SO_4 + \frac{C_2H_5}{H}O = \frac{H}{C_2H_5}SO_4 + \frac{H}{H}O$

II. $\frac{C_2H_5}{H}SO_4 + \frac{C_2H_5}{H}O = \frac{H}{H}SO_4 + \frac{C_2H_5}{C_2H_5}O$

und fügt hinzu: „die hierbei wieder gebildete Schwefelsäure giebt in Berührung mit Alkohol wieder Schwefelweinsäure, die wie vorher wirkt, und so geht der Procefs beständig fort, wie die Praxis lehrt."

Da bei dieser Auseinandersetzung die Existenz der beiden Schwefelsäurehydrate $SO(OH)_4$ und $S(OH)_6$ und der entsprechenden, wahrscheinlich in der Aethermischung vorhandenen Verbindungen $SO(OH)_3OC_2H_5$ und $S(OH)_4(OC_2H_5)_2$, sowie der Umstand, dafs die Destillation von Wasser erst in einem späteren Stadium des Processes eintritt, nicht berücksichtigt sind, da ferner bei dem Boullay'schen Process neben Aether

*) Diese Annalen 77, 43.

immer schwefelsaurer Aethylester und Aethylen auftreten; so dachte ich, der Vorgang bei der Aetherbildung könnte möglicherweise ein anderer sein, wie ihn Williamson darstellt, oder es könnten wenigstens noch andere Bildungsprocesse nebenherlaufen. Ich will an dieser Stelle die verschiedenen Processe, welche ich für möglich halte, nicht zum Ausdruck bringen, sondern mich darauf beschränken, einige Experimente, welche ich theils von Herrn Tschöppe anstellen liefs, theils selbst anstellte, zu beschreiben.

Alle Versuche, reine Aethylschwefelsäure von der Zusammensetzung $C_2H_5SO_4H$ darzustellen, um sie mit Alkohol in Wechselwirkung zu setzen, sind fehlgeschlagen, d. h. es ist mir unter keinen Bedingungen des Abdampfens gelungen, aus einer schwefelsäurefreien wässerigen Lösung von Aethylschwefelsäure diese im trockenen Zustand rein zu gewinnen.

Ich wendete mich deshalb zur Darstellung des Schwefelsäureäthylesters einmal, weil ich wissen wollte, ob dieser Ester beim Zusammentreffen mit Alkohol auch Aether liefere, dann weil ich dachte, durch diesen Procefs möglicherweise reine Aethylschwefelsäure zu gewinnen.

Schwefelsäureäthylester.

Für die Darstellung des Esters wurde das von Wetherill (diese Ann. 66, 117) angegebene Verfahren befolgt *).

*) Die Analyse des Esters führte zu folgenden Zahlen: 1,1646 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 1,3165 CO_2 und 0,6694 H_2O; 1,8447 Substanz mit Kalihydrat und Salpeter in der Silberschale verschmolzen gaben 1,8447 $BaSO_4$.

	Berechnet.	Gefunden	Wetherill fand
C	31,17	30,18	30,65
H	6,49	6,39	6,30
SO_4	62,34	63,57	63,05.

Verhalten gegen Wasser. Nach den Versuchen von Wetherill löst sich der Schwefelsäureäthylester beim Zusammentreffen mit Wasser nach und nach zu einer sehr sauren Flüssigkeit auf, welche beim Kochen Alkohol abgiebt. Nach dem Sättigen mit kohlensaurem Baryt und Concentriren des Filtrats setzen sich Krystalle von methionsaurem Baryt ab, die sich nach Zusatz von Alkohol zu der Mutterlauge noch vermehren. Aus der von diesen Krystallen ablaufenden Flüssigkeit erhielt Wetherill ein in Nadeln krystallisirendes Salz, das im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $(C_2H_5SO_4)_2Ba$ besafs. 4,504 Grm. dieses Salzes wurden in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure zersetzt; die Menge des ausgeschiedenen schwefelsauren Baryts betrug 2,6005 Grm. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mehrere Stunden gekocht, dann mit kohlensaurem Baryt gesättigt und im Filtrat der Baryt gefällt. Es wurden 1,105 Grm. schwefelsaurer Baryt, etwa nur halb so viel wie vorher erhalten. Wetherill schliefst daraus, dafs das Salz etwa zur Hälfte aus äthylschwefelsaurem, zur Hälfte aus isäthionsaurem Baryt bestanden habe.

Da kaum angenommen werden kann, dafs durch Wechselwirkung von Schwefelsäureäthylester resp. äthylschwefelsaurem Aethylester und Wasser Isäthionsäure gebildet wird, so mufs man voraussetzen, dafs der Ester, welchen Wetherill unter Händen gehabt hat, ein Gemenge war von isäthionsaurem mit äthylschwefelsaurem Aethylester zu ungefähr gleichen Theilen, dem noch eine geringe Menge methionsaures Aethyl beigemischt war.

Die Resultate, welche wir bei der Zersetzung des nach Wetherill's Methode aus Aether und Schwefelsäureanhydrid dargestellten Esters mit Wasser erhielten, sind folgende: Aus der mit kohlensaurem Baryt gesättigten Zersetzungsflüssigkeit konnten wir weder beim Concentriren noch auf Zusatz von Alkohol die Ausscheidung von methionsaurem

Baryt beobachten. Trotzdem scheint nach den Resultaten der Analyse eine kleine Menge Methionsäureäthyl in dem Ester enthalten gewesen zu sein.

Nach zwölfstündigem Kochen der mit Schwefelsäure zersetzten Lösung des Barytsalzes, Sättigen mit kohlensaurem Baryt und Zersetzen des Filtrats mit Schwefelsäure fanden wir nur noch 6,47 pC. unzersetztes Barytsalz. Nach abermaligem zwölfstündigem Kochen ergaben sich 6,05 pC. isäthionsaurer Baryt. Es geht hieraus hervor, dafs Wetherill entweder nicht lange genug, resp. in zu verdünnter Lösung gekocht hat, oder das Product der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Aether neben äthylschwefelsaurem Aethyl bald grössere bald kleinere Quantitäten von isäthionsaurem Aethyl enthalten kann *).

Verhalten gegen Alkohol. Wenn man schwefelsaures Aethylesten mit der stöchiometrischen Menge Alkohol zusammenbringt und auf dem Wasserbad destillirt, so erhält man

*) Die wässerige Flüssigkeit, aus welcher der Ester mit Aether ausgezogen worden war, wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Aus dem Filtrat schied sich beim Concentriren ein in Blättchen krystallisirendes Salz aus, von dem durch Alkohol noch mehr gefällt werden konnte. Es war luftbeständig und konnte ohne Zersetzung ziemlich hoch erhitzt werden, beim stärkeren Erhitzen im Röhrchen gab es ein Sublimat von Schwefel.

0,5778 Grm. Substanz gaben 0,4887 SO_4Ba = 39,56 pC. Baryum. Die Formel $CH_2(SO_4)_2Ba + 2H_2O$ verlangt 39,48 Ba. Das Salz war methionsaurer Baryt. Die Mutterlauge wurde unter Barytzusatz zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heifsem 85procentigem Alkohol ausgezogen. Das Ungelöste wurde umkrystallisirt und als isäthionsaurer Baryt erkannt. 0,2898 Grm. Salz gaben 0,2179 $BaSO_4$ = 35,55 pC., die Rechnung verlangt 35,39. Das Filtrat wurde 3 Stunden lang gekocht, wieder mit kohlensaurem Baryt gesättigt und im Filtrat wieder der Baryt mit Schwefelsäure gefällt. Es wurden erhalten 0,215 statt 0,2179. Die gröfste Masse der erhaltenen Barytsalze bestand aus äthylschwefelsaurem Salz.

Aether. In dem Rückstand befindet sich Aethylschwefelsäure (Isäthionsäure) und *freie* Schwefelsäure. Erhitzt man den Rückstand auf 140° und läfst Alkohol zufliefsen, so beobachtet man dieselben Erscheinungen, wie bei dem gewöhnlichen Aetherprocefs.

Alkohol und Aethylschwefelsäure.

Da sich nach meinen Beobachtungen beim Erhitzen des Aethergemisches (9 Th. Schwefelsäure, 5 Th. Alkohol) im Kolben am Rückflufskühler oder im zugeschmolzenen Rohr bei 140° immer eine gewisse Menge Schwefelsäureäthylester bildete, der nur dann und wann beim Zersetzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr leichtes Weinöl abgab, in den meisten Fällen sich aber ganz vollkommen klar auflöste, so konnte man es im Hinblick auf den obigen Versuch wohl für möglich halten, dafs der Bildung des Aethers immer die Bildung von Schwefelsäureäthylester vorausgehen müsse.

Es war deshalb interessant, zu ermitteln, ob beim Zusammentreffen von Alkohol und Schwefelsäure resp. Aethylschwefelsäure bei Temperaturen, bei welchen noch kein Schwefelsäureäthylester gebildet wird, im *offenen Kolben* Aether entstehen könne.

Ich erhitzte ein Gemisch von 300 Grm. Schwefelsäure mit 300 Grm. Alkohol (von 0,82 spec. Gew. bei 15°) in einem Kolben auf dem Wasserbad. Mit dem Kolben war ein Destillirapparat und Glasgasometer verbunden. Es wurden in achtmal 24 Stunden 461 Grm. Destillat erhalten, nachdem jeden Morgen eben so viel Alkohol zugesetzt worden war, als das Gewicht des Destillats betrug. Nach einer oberflächlichen Bestimmung enthielt das Destillat 95 pC. Aether. Rechnen wir auch nur 90 pC., so wurden 415 Grm. Aether erhalten. Aus einem gleichen Gemisch wurden 413 Grm. Destillat in etwas kürzerer Arbeitszeit gewonnen. Die Temperatur des

Gemisches stieg in keinem Fall höher als 96°. Es entwickelte sich hierbei kein Aethylen und keine schweflige Säure, die Flüssigkeit im Kolben färbte sich nicht im Geringsten und es war kein Schwefelsäureäthylester darin nachzuweisen. Man sieht hieraus, dafs Aethylschwefelsäure (bei Gegenwart von freier Schwefelsäure) eben so wie Schwefelsäureäthylester bei der Temperatur des Wasserbads mit Alkohol Aether zu erzeugen vermag. Freilich wohl geht diese Aetherbildung im Vergleich zu der bei 140° sehr langsam von statten, so dafs man sich dem Gedanken kaum verschliefsen kann, der Schwefelsäureäthylester nehme an der Aetherbildung nach dem Boullay'schen Verfahren einen nicht unwesentlichen Antheil.

III. *Ueber die Parathionsäure Gerhardt's.*

Gerhardt beschreibt in seinem Traité de chimie organique 2, 296 die Darstellung und Eigenschaften des Barytsalzes einer mit der Aethylschwefelsäure isomeren Säure, welcher er den Namen Parathionsäure beigelegt hat, mit folgenden Worten:

„Wenn man die Lösung von äthylschwefelsaurem Baryt im Sieden erhält, so wird sie sauer und setzt schwefelsauren Baryt ab. Entfernt man den Niederschlag und sättigt das Filtrat mit kohlensaurem Baryt, so erhält man ein krystallisirbares Barytsalz, dessen Zusammensetzung bei 100° genau dieselbe ist, wie die des äthylschwefelsauren Salzes. Dieses neue Salz zersetzt sich beim Kochen nicht. Wenn man es trocken erhitzt so bläht es sich nicht auf, wie der isäthionsaure Baryt, aber es giebt Dämpfe von schwerem Weinöl aus, fängt Feuer und brennt dann ruhig."

Nach dieser Beschreibung geht der äthylschwefelsaure Baryt beim Kochen mit Wasser in eine isomere Verbindung über, die aber nicht identisch, sondern ebenfalls isomer ist mit isäthionsaurem Baryt. Wiewohl eine Isomerisirung von

solcher Art im Hinblicke auf die Eigenthümlichkeiten, welche der Schwefel in seinen Verbindungsverhältnissen mit anderen Elementen zeigt, nicht als unmöglich angenommen werden kann, so hielt ich sie doch nicht für wahrscheinlich; es hatte daher ein gewisses Interesse für mich, genau zu ermitteln, ob der parathionsaure Baryt Gerhardt's in der That verschieden ist von dem äthylschwefelsauren, beziehungsweise von dem isäthionsauren Baryt.

Ich habe zu dem Ende schon im Jahr 1868 von Herrn Tscheppe folgende Versuche ausführen lassen:

Es wurden nahezu 2 Grm. äthylschwefelsaurer Baryt in 300 Grm. Wasser gelöst und 8 Stunden lang am aufsteigenden Kühler gekocht. Der ausgeschiedene schwefelsaure Baryt wurde gesammelt und gewogen, es waren 0,0125 Grm. Das Filtrat sammt Waschwasser wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und wieder 8 Stunden gekocht, es hatten sich 0,0028 Grm. schwefelsaurer Baryt abgeschieden. Die Flüssigkeit wurde nun rasch auf dem Wasserbad eingedampft, je concentrirter sie wurde, um so mehr schwefelsaurer Baryt schied sich aus. Nach völliger Verdampfung des Wassers war das Salz so weit zersetzt, dafs kein Baryt mehr in Lösung ging. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde der ausgeschiedene schwefelsaure Baryt auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Sein Gewicht betrug 0,941 Grm. Das Filtrat wurde mit Barytwasser neutralisirt und mit Schwefelsäure zersetzt, es wurden so noch 0,943 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten.

Ferner wurde in 400 Grm. und in 60 Grm. Wasser je 1 Grm. äthylschwefelsaurer Baryt aufgelöst. Nach gleich lange fortgesetztem Kochen hatte sich aus der verdünnteren Lösung 0,072 Grm., aus der weniger verdünnten 0,18 Grm. schwefelsaurer Baryt ausgeschieden. Beide Lösungen zersetzten sich beim Concentriren unter vollständiger Abscheidung des Baryts

als schwefelsaures Salz. Es ging hieraus schon hervor, dafs die Zersetzbarkeit des äthylschwefelsauren Baryts beziehungsweise parathionsauren Baryts von der Concentration der Lösung abhängig ist. Ich will noch bemerken, dafs sich der schwefelsaure Baryt aus einer sehr verdünnten Lösung beim Kochen meistens so ausscheidet, dafs er sich, ohne eine Trübung der Flüssigkeit zu bewirken, an die Glaswände fest ansetzt. Erst wenn man die Flüssigkeit auf ihre Reaction prüft, bemerkt man, dafs eine Zersetzung stattgefunden hat, und erst wenn man sie aus dem Gefäfs ausgegossen hat und dieses trocken geworden ist, läfst sich der Ansatz von schwefelsaurem Baryt, der sich jedoch mit Hülfe einer Feder vollkommen entfernen läfst, wahrnehmen. Trotzdem, dafs man annehmen konnte, Gerhardt sei wegen dieser eigenthümlichen Ausscheidungsweise des schwefelsauren Baryts die Zersetzung des parathionsauren Baryts entgangen, so mufsten doch noch bestimmtere Beweise für die Zersetzbarkeit desselben beigebracht werden. Ich habe deshalb Herrn Dr. Janke veranlafst, die im Folgenden zu beschreibenden Versuche anzustellen.

Es wurde zunächst nach den Angaben von Frankland und Duppa Aethylschwefelsäure dargestellt und diese in Barytsalz übergeführt. Die erhaltenen Krystalle waren glänzende, zu Rosetten vereinigte Tafeln des monoklinen Systems.

Der Baryumgehalt wurde durch Erhitzen an der Luft und Wägen des rückständigen schwefelsauren Baryts bestimmt.

1. 1,227 Grm. krystallisirtes Salz hinterliefsen 0,6759 $BaSO_4$ = 32,38 pC. Ba.

2. 1,7456 Grm. hinterliefsen 0,9591 $BaSO_4$ = 32,30 pC. Ba.

Die Formel $Ba(SO_4CH_5)_2 + 2H_2O$ verlangt 32,39 pC.

2,4614 Grm. dieses Salzes verloren über Schwefelsäure 0,208 Wasser = 8,45 pC.; für einen Gehalt von 2 Mol. berechnen sich 8,51 pC.

Beim Stehen des entwässerten Salzes über Schwefelsäure oder an der Luft läfst sich eine successive Gewichtsabnahme beobachten. Beim nachherigen Behandeln mit Wasser löst es sich nur theilweise auf, das Ungelöste ist schwefelsaurer Baryt. Beim Erwärmen findet noch raschere Gewichtsabnahme statt *).

Eine Löslichkeitsbestimmung des Salzes ergab, dafs 100 Th. Wasser bei 15° 108,91 Th. Salz auflösen [nach früheren Angaben **) lösen 100 Th. Wasser bei 17° 108,7 Th. Salz auf].

Es wurden nun 15 Lösungen in Wasser nach folgenden Verhältnissen dargestellt: drei von 1 Salz zu 5 Wasser, drei von 1 : 10, drei von 1 : 15, drei von 1 : 20 und drei von 1 : 30. Von jedem Verhältnifs wurde eine Lösung 1 Stunde, eine zweite 2 und eine dritte 3 Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht, der ausgeschiedene schwefelsaure Baryt auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Aus der erhaltenen Menge wurde die Menge von zersetztem Salz berechnet. Die erhaltenen Zahlen sind weiter unten mit denen zusammengestellt, welche sich in analoger Weise aus entsprechenden Lösungen von parathionsaurem Baryt einerseits und von äthylschwefelsaurem Baryt, denen etwas Barythydrat zugesetzt war, andererseits ergeben haben.

---

*) 100 Th. trockenes Salz verloren nach

3	Stunden bei	40°	1,60
3	„ „	60°	2,061
1½	„ „	70°	4,642
3	„ „	70°	6,981
2	„ „	90°	10,230
1	„ „	100°	13,100
2	„ „	100°	13,351.

Der Rückstand stellt eine schmierige Masse dar, die beim Uebergiefsen mit Wasser schwefelsauren Baryt fällen läfst, während unzersetztes Salz und Aethylschwefelsäure in Lösung gehen. Beim raschen Erhitzen des Salzes an der Luft fängt es Feuer und brennt mit Alkoholflamme.

**) Gmelin's Handbuch 4, 729.

Zur Darstellung des parathionsauren Baryts wurden die Filtrate von den durch Kochen zum Theil zersetzten Lösungen mit kohlensaurem Baryt gesättigt und vorsichtig abgedampft. Das so erhaltene Salz krystallisirt in denselben Formen, wie der ursprüngliche äthylschwefelsaure Baryt, die Krystalle sind eben so zusammengesetzt.

1,9705 Grm. krystallisirtes Salz hinterliefsen 1,0962 SO_4Ba = 32,41 pC. Ba; 0,9685 Grm. hinterliefsen 0,533 SO_4Ba = 32,35 pC Ba; $Ba(SO_4C_2H_5)_2 + 2H_2O$ verlangt 32,39 pC. Ba.

Das trockene Salz verhält sich eben so beim Stehen über Schwefelsäure und beim Erhitzen bis zu 100°. Bei raschem Erhitzen über der Flamme entzündet es sich und brennt mit Alkoholflamme.

100 Th. Wasser lösen bei 15° 108,93 Th. krystallisirtes Salz, so dafs auch die Löslichkeit desselben mit der des äthylschwefelsauren Salzes übereinstimmt.

Beim Kochen mit Wasser bleibt es nicht, wie Gerhardt angiebt, unzersetzt, sondern es zersetzt sich in ganz ähnlicher Weise wie das äthylschwefelsaure Barytsalz, wie aus den folgenden Tabellen zu ersehen ist.

Kochen des neutralen Aethylschwefelsäurebaryts.

Verd.	Zeit	Salzmenge	Erhaltener $BaSO_4$	entspricht zers. Salzes	entspricht pC. zers. Salzes
1 : 5	1 St.	6,188 Grm.	0,0754 Grm.	0,13688 Grm.	2,212
„	2 „	„ „	0,2230 „	0,40484 „	6,542
„	3 „	„ „	0,3668 „	0,6590 „	10,761
1 : 10	1 „	„ „	0,0964 „	0,1763 „	2,849
„	2 „	„ „	0,1888 „	0,3413 „	5,510
„	3 „	„ „	0,3010 „	0,5464 „	8,829
1 : 15	1 „	„ „	0,0548 „	0,0995 „	1,607
„	2 „	„ „	0,0986 „	0,1790 „	2,896
„	3 „	„ „	0,1458 „	0,2647 „	4,277
1 : 20	1 „	„ „	0,0505 „	0,0916 „	1,481
„	2 „	„ „	0,0693 „	0,1258 „	2,032
„	3 „	„ „	0,1170 „	0,2124 „	3,433
1 : 30	1 „	„ „	0,0417 „	0,0757 „	1,223
„	2 „	„ „	0,0605 „	0,1098 „	1,612
„	3 „	„ „	0,0687 „	0,1247 „	2,015

Kochen der alkalischen Lösung von Aethylschwefelsäurebaryt.

Verd.	Zeit	Salzmenge	Erhaltener $BaSO_4$	entspricht zers. Salzes	entspricht pC. zers. Salzes
1 : 5	1 St.	5,100 Grm.	0,0365 Grm.	0,06626 Grm.	1,299
„	2 „	„ „	0,0489 „	0,08877 „	1,775
„	3 „	„ „	0,0734 „	0,1332 „	2,612
1 : 10	1 „	„ „	0,0292 „	0,0530 „	1,039
„	2 „	„ „	0,0325 „	0,0590 „	1,156
„	3 „	„ „	0,0600 „	0,1089 „	2,135
1 : 15	1 „	6,809 „	0,0260 „	0,0474 „	0,6970
„	2 „	„ „	0,0497 „	0,0902 „	1,323
„	3 „	„ „	0,0550 „	0,1000 „	1,470
1 : 20	1 „	„ „	0,0240 „	0,0435 „	0,640
„	2 „	„ „	0,0510 „	0,0925 „	1,360
„	3 „	„ „	0,0647 „	0,1174 „	1,726
1 : 30	1 „	„ „	0,0230 „	0,0417 „	0,6139
„	2 „	„ „	0,0430 „	0,0780 „	1,147
„	3 „	„ „	0,0500 „	0,0907 „	1,333

Kochen der neutralen Lösung des secundären Barytsalzes.

1 : 5	1 St.	5 Grm.	0,0842 Grm.	0,1528 Grm.	3,056
„	2 „	„ „	0,2828 „	0,5134 „	10,268
„	3 „	„ „	0,5255 „	0,9538 „	19,076
1 : 10	1 „	„ „	0,0596 „	0,1082 „	2,164
„	2 „	„ „	0,1345 „	0,2441 „	4,882
„	3 „	„ „	0,2635 „	0,4790 „	9,580
1 : 15	1 „	„ „	0,0545 „	0,0989 „	1,978
„	2 „	„ „	0,1050 „	0,1906 „	3,812
„	3 „	„ „	0,1110 „	0,2015 „	4,030
1 : 20	1 „	„ „	0,0460 „	0,0873 „	1,747
„	2 „	„ „	0,0720 „	0,1307 „	2,614
„	3 „	„ „	0,1360 „	0,2469 „	4,938
1 : 30	1 „	„ „	0,0550 „	0,1000 „	2,000
„	2 „	„ „	0,0640 „	0,1161 „	2,323
„	3 „	„ „	0,0780 „	0,1411 „	2,823

Es ist nach diesen Ergebnissen wohl kein Zweifel mehr, dafs der parathionsaure Baryt Gerhardt's mit dem äthylschwefelsauren Baryt identisch ist, und dafs die Parathionsäure aus der Reihe der Isomeren der Aethylschwefelsäure zu streichen ist. Was die Althionsäure Regnault's betrifft, deren Existenz schon Magnus in Zweifel gezogen hat, so scheint sie nach den bisher angestellten Versuchen ein Gemenge von Aethylschwefelsäure und Isäthionsäure zu sein.

Es sei mir noch gestattet, zwei Worte über die Art des Zerfallens des äthylschwefelsauren Baryts hinzuzufügen.

Ich halte es für möglich, dafs durch die Einwirkung des Wassers der äthylschwefelsaure Baryt in erster Linie nach folgender Gleichung zersetzt wird :

$$\begin{matrix} C_2H_5SO_4 \\ \\ C_2H_5SO_4 \end{matrix} \quad \begin{matrix} \\ Ba \\ \\ \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ O \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_5SO_4H + \\ \\ C_2H_5SO_4BaOH. \end{matrix}$$

Die freie Aethylschwefelsäure zerfällt dann ziemlich leicht unter Aufnahme eines Moleculs Wasser in Alkohol und Schwefelsäure *), diese letztere zersetzt dann das zuerst entstandene Barytsalz in schwefelsauren Baryt, Aethylschwefelsäure und Wasser. Es kann freilich auch sein, dafs das Salz $C_2H_5SO_4BaOH$ gerade auf in Alkohol und schwefelsauren Baryt zerfällt.

Das trockene Salz scheint sich in erster Linie der Hauptsache nach in Schwefelsäureäthylester **) und schwefelsauren Baryt zu zersetzen :

$$(C_2H_5SO_4)_2Ba = (C_2H_5)_2SO_4 + BaSO_4.$$

Zur Aufklärung dieser Verhältnisse müssen noch genauere Versuche angestellt werden.

---

*) Es ist mir bis jetzt niemals gelungen, reine, von Schwefelsäure freie Aethylschwefelsäure darzustellen. Wie man auch eine wässerige Lösung der Säure abdampfen mag, es bildet sich immer freie Schwefelsäure. Als eine grössere Menge wässeriger Lösung von Aethylschwefelsäure unter einer Glocke über Schwefelsäure unter Mitwirkung der Sonnenwärme, ohne jedoch das Licht abzuhalten, abgedampft werden sollte, war dieselbe nach 2 Tagen fast vollständig zersetzt.

**) Bei langsamer trockener Destillation wurde in der That eine gewisse Menge schwefelsaurer Aethylester erhalten, ein grofser Theil desselben wurde weiter zersetzt.

Ueber Dicyanessigsäure;

von *D. Amato.*

(Eingelaufen den 14. März 1872.)

Die im Folgenden zu beschreibenden Versuche über Einwirkung von Cyankalium auf Dichloressigäther wurden ausgeführt, um zu prüfen, ob es möglich sei drei Carboxyle ($CO.OH$) an dasselbe Kohlenstoffatom zu binden.

Dichloressigäther vom Siedepunkt 153 bis 157° und Cyankalium wurden in 50procent. Alkohol gelöst und die Lösung so lange auf etwa 90° erwärmt, als noch Entwickelung von Blausäure bemerkbar war, Nach dem Erkalten wurde vom gebildeten Chlorkalium abfiltrirt und der gröfste Theil des Lösungsmittels durch Destillation entfernt. Der Rückstand wurde mit Aether ausgeschüttelt und letzterer hinterliefs beim Verdunsten eine syrupöse Flüssigkeit, welche sich alsbald in eine schöne Krystallmasse verwandelte

Der in Aether nicht lösliche Theil wurde nach Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure nochmals mit Aether behandelt. Der Aether hinterliefs einen stark sauren krystallinischen Rückstand, der die saure Reaction auch nach Entfernung aller Schwefelsäure nicht verlor. Die in Wasser gelöste Masse gab mit Barythydrat einen Niederschlag, während die Flüssigkeit noch ein lösliches Barytsalz zurückhielt.

Das unlösliche Barytsalz wurde mit Salzsäure behandelt, die Lösung vom mitgefällten Baryumsulfat getrennt und mit Aether geschüttelt. Der Aether hinterliefs eine krystallinische Säure, welche wieder in Barytsalz verwandelt wurde. Dieses Barytsalz enthielt im Mittel:

5,8 pC. C, 0,3 pC. H und 86,7 pC. Asche.

Es verhielt sich wie Baryumoxalat, welcher verlangt :

5,3 pC. C und 87,3 pC. Asche.

Das lösliche Barytsalz mußte im Vacuum abgedampft werden, da es sich in der Wärme zersetzte. Es enthielt :

18,7 bis 19 pC. C.

1,7 bis 2,6 pC. H.

Die aus diesem Barytsalz dargestellte Säure verhielt sich wie Malonsäure, sofern sie sich beim Erhitzen in Kohlensäure und Essigsäure zersetzte. Ohne Zweifel enthielt das Salz noch etwas Baryumglycolat, welches den Kohlenstoff verminderte, dagegen den Wasserstoff erhöhte :

Malonat verlangt 21 pC. C und 1,75 pC. H.

Glycolat verlangt 16,7 pC. C und 2 pC. H.

Die, wie oben angegeben, aus dem anfänglichen Product der Reaction mit Aether ausgezogene Krystallmasse wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser gereinigt. Es wurde in dieser Weise eine geruch- und geschmacklose, neutrale, bei 190 bis 191° schmelzende Masse erhalten, welche sich leicht in Aether und in Alkohol löst. In Wasser löst sie sich in der Wärme reichlich und scheidet sich beim Erkalten gröfstentheils ab.

Beim Erwärmen mit Kali erfolgt Entwickelung von Ammoniak; es liegt indessen kein Ammoniaksalz vor, da Platinchlorid keine Fällung bewirkt. Wenige Grade oberhalb des Schmelzpunkts erfolgt Wasserabscheidung, die Substanz wird aufs Neue fest und schmilzt dann selbst bei 230° nicht. Bei höherer Temperatur erfolgt gänzliche Zersetzung unter Entwickelung von Ammoniak, Kohlensäure und Geruch nach stickstoffhaltigen Substanzen. Auf Platinblech erhitzt entwickelt die Substanz heftig riechende Dämpfe. Die Analyse ergab im Mittel :

40,1 pC. C, 6,45 pC. H und 16,5 pC. N.

Diese Resultate und das Verhalten des Körpers führen zur Formel :

$$CH\begin{cases}CO.NH^2\\CO.NH^2\end{cases}-CO.O.C^2H^5 = C^6H^{10}N^2O^4.$$

Diese Formel verlangt :

41,5 pC. C, 5,7 pC. H und 16 pC. N.

Es war mir ohne Zweifel nicht gelungen, die Substanz im Zustand gröfster Reinheit zu erhalten, da ich hierzu kein genügendes Material hatte. Beachtet man indessen die Natur der Reaction, in welcher dieser Körper entsteht, bedenkt man, dafs keine andere annehmbare Formel sich den analytischen Resultaten besser anschliefst und dafs alle Verhältnisse zu Gunsten dieser Formel sprechen, so können wir es als fast gewifs annehmen, dafs in obiger Reaction zuerst Dicyanessigäther enstand, dessen zwei Cyangruppen sich dann in Carbamidgruppen verwandelten :

$$CH\begin{cases}CN\\CN\end{cases}-CO.OAe + 2H^2O = CH\begin{cases}CO.NH^2\\CO.NH^2\end{cases}-CO.OAe.$$

Dieser Aether mufs sich durch Zersetzung mit verdünnter Kalilauge in das Kalisalz einer Säure $CH(CO.OH)^3$ überführen lassen.

Ich habe diese Säure selbst nicht erhalten, wohl aber Körper, welche durch sehr einfache Reactionen von derselben abgeleitet werden können, Reactionen, welche aufserdem den von Hugo Müller bei der Malonsäure beobachteten vollkommen analog sind. Müller erhielt dabei Essigsäure und Glycolsäure nach folgenden Gleichungen :

I. $$CH^2\begin{cases}CO^2H\\CO^2H\end{cases} = CO^2 + CH^3.CO^2H.$$

II. $$CH^2\begin{cases}CO^2H\\CO^2H\end{cases} + O = CO^2 + CH^2\begin{cases}OH\\CO^2H.\end{cases}$$

In analoger Weise erhalte ich Oxalsäure, Malonsäure, Glycolsäure und Essigsäure nach folgenden Umsetzungen :

I. $CH\begin{cases}CO^2H\\CO^2H\\CO^2H\end{cases} = CO^2 + CH^2\begin{cases}CO^2H\\CO^2H.\end{cases}$

II. $CH\begin{cases}CO^2H\\CO^2H\\CO^2H\end{cases} + H^2O = \begin{cases}CO^2H\\CO^2H\end{cases} + CH^2\begin{cases}CO^2H\\OH.\end{cases}$

III. $CH_2\begin{cases}CO^2H\\CO^2H\end{cases} = CO^2 + CH^2.CO^2H.$

Ich beabsichtige die hier beschriebene Verbindung eingehender zu untersuchen und gedenke ferner Cyankalium auf andere Substanzen einwirken zu lassen, in welchen mehrere Chloratome als an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden angenommen werden.

Prof. H. Schiff's Laboratorium in Florenz.

Ausgegeben am 25. April 1872.

Druck von Wilh. Keller in Giefsen.